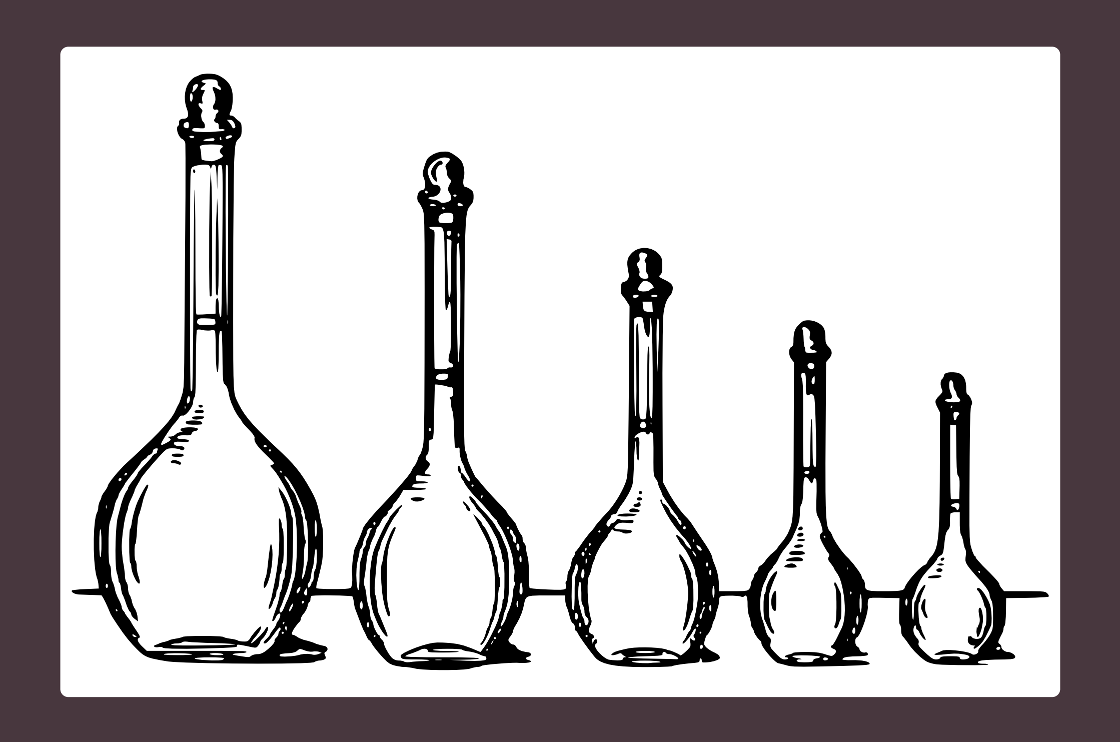
V. Alexéev

ANALYSE QUANTITATIVE



Éditions Mir Moscou

В. АЛЕКСЕЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА

V. ALEXÉEV

ANALYSE QUANTITATIVE

ÉDITIONS MIR

MOSCOU 1966

CUD 545.0 (075.8) = 40

На французском языке

Traduit du russe
par M. LAZARÉWITCH

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre VIII. Méthodes de précipitation et de formation des complexes internes

Chapitre IX. Colorimétrie

Chapitre X. Méthodes électrochimiques d'analyse

Appendices

CHAPITRE I

INTRODUCTION

§ 1. Notions sur l'analyse quantitative

La chimie analytique se divise en deux parties: l'analyse qualitative et l'analyse quantitative. On entend par analyse qualitative la méthode d'identification des éléments (ou des ions) qui composent la substance étudiée. Le but de l'analyse quantitative est de déterminer la composition quantitative des divers éléments ou combinaisons qui entrent dans la composition du corps à étudier.

En général, on exprime les résultats de l'analyse en pourcentage. Par exemple, lors de l'analyse du carbonate de calcium, on calcule quelle est la teneur p. cent de ce corps en calcium, en carbone et en oxygène. En considérant $CaCO_3$ comme le produit formé à la suite de la combinaison de l'oxyde de calcium CaO à l'anhydride carbonique CO_2, on représente aussi la composition de ce sel en pourcentage des oxydes CaO et CO_2.

Parfois il ne suffit pas de déterminer seulement la quantité totale des divers éléments (ou de leurs oxydes) dans la prise d'essai étudiée pour juger de sa qualité; il est également nécessaire de savoir dans quelles combinaisons chimiques ces éléments sont présents dans la prise d'essai et de savoir quelles sont les quantités relatives de ces combinaisons. Le carbone, par exemple, peut exister dans des alliages de métaux ferreux aussi bien à l'état libre, sous forme de graphite, qu'à l'état de combinaisons, sous forme de carbures. Suivant la forme du carbone présent dans l'alliage, les propriétés de celui-ci peuvent être fortement modifiées. Pour cette raison, on détermine la quantité de carbone à l'état libre et de carbone à l'état de combinaisons en même temps qu'on obtient la teneur totale en carbone de l'alliage étudié. Lors de l'analyse des argiles et des bauxites, en même temps qu'on détermine la teneur totale en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et en eau présente sous forme de combinaison chimique, etc., on cherche aussi combien il y a de SiO_2 sous forme de quartz et combien il y en a sous forme de silicates divers. La détermination des combinaisons de tel ou tel élément, qui entrent dans la composition du corps considéré, est le but de ce qu'on appelle *analyse immédiate*. Pendant cette analyse, on sépare préalablement par un procédé quelconque la combinaison à déterminer (en se servant, par exemple, de son comportement différent vis-à-vis des solvants ou en profitant d'une différence quelconque des propriétés physiques) des autres combinaisons de cet élément, qui sont contenues dans le corps à analyser; on analyse ensuite la combinaison que l'on a séparée.

La chimie analytique et, en particulier, l'analyse quantitative ont une grande importance pour la science et l'industrie. On détermi-

ne, par exemple, la formule chimique d'un corps inconnu par la teneur p. cent de ses constituants, trouvée lors de l'analyse. L'analyse chimique est la méthode principale d'investigation; elle est couramment utilisée dans tous les domaines scientifiques qui d'une façon ou d'une autre touchent à la chimie. Ainsi, l'analyse chimique joue un grand rôle en minéralogie, géologie, physiologie, microbiologie, sciences médicales, agronomiques et techniques. L'analyse chimique joue un rôle également important dans l'industrie. Un ingénieur d'exploitation, quel que soit le stade du processus industriel où il se trouve placé, doit connaître la composition qualitative aussi bien que quantitative des matières premières qui sont soumises à une transformation. Par exemple, on ne peut composer correctement un lit de fusion dans l'industrie métallurgique et l'industrie du verre qu'en connaissant la composition des matériaux que l'on charge dans le four; on ne peut organiser de la meilleure manière le tannage du cuir qu'en connaissant la composition chimique des produits de tannage qui entrent dans la composition des extraits utilisés, etc.

A l'heure actuelle, pour les matériaux destinés à l'industrie ou qui en viennent, on doit connaître les données de l'analyse chimique qui les concernent, données qui caractérisent leur qualité et la possibilité de les utiliser dans tel ou tel but. A partir de ces données, on fait non seulement tous les calculs technologiques du processus industriel, mais on détermine également le prix de revient des divers matériaux qui est à la base des calculs financiers.

L'analyse des produits semi-fabriqués (par exemple, le contrôle de la fusion dans la métallurgie, etc.) a une grande importance. D'après les données de cette analyse, l'ingénieur d'exploitation peut utiliser au mieux la matière première, écarter les inconvénients au cours du processus technologique et par là empêcher l'apparition de rebut.

Le rôle important de l'organisation convenable du contrôle chimique de l'industrie apparaît donc clairement. Pour cette raison, le laboratoire analytique, qui met en œuvre le contrôle chimique de la production, est un des postes les plus importants du système de production dans presque chaque usine ou chaque fabrique.

En abordant l'analyse quantitative, il est indispensable de connaître exactement la composition qualitative du corps étudié; il faut recourir à l'analyse qualitative même quand la présence d'un élément donné est connue à l'avance. Ce n'est qu'en connaissant sa composition qualitative qu'on peut correctement choisir une méthode de détermination quantitative pour l'élément qui nous intéresse.

Toutefois, en pratique, le problème qui se pose à l'analyste est fortement simplifié parce que la composition qualitative de la majorité des corps étudiés (minerais, alliages, engrais, etc.) est bien connue.

Souvent, on connaît même leur teneur approximative en divers éléments. On comprend que dans ces cas-là non seulement il n'y a plus lieu de procéder au préalable à l'analyse qualitative du corps, mais que le choix de la méthode d'analyse quantitative la plus convenable est aussi fortement facilité.

§ 2. Méthodes de l'analyse quantitative

Dans l'analyse quantitative on utilise en général les mêmes réactions ioniques qui sont caractéristiques de l'analyse qualitative. Ainsi, pour déterminer quantitativement le chlore (plus exactement l'ion chlore) on fait précipiter celui-ci par action de l'ion argent sur la solution:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl$$

En se basant sur cette réaction, on peut réaliser de différentes manières le dosage du chlore. Par exemple, après avoir filtré et soigneusement lavé le précipité de AgCl qui s'est déposé, on peut le calciner (ou le sécher) avec précaution et le peser exactement. D'après le poids du précipité de AgCl et d'après sa formule il n'est pas difficile de calculer combien il contient de chlore.

Ainsi, lors de l'analyse de 0,0536 g de NaCl ce précipité pèse 0,1290 g; compte tenu de ce que la molécule-gramme (c'est-à-dire 143,3 g) de AgCl contient un atome-gramme (c'est-à-dire 35,45 g) de Cl, on peut écrire:

143,3 g de AgCl contiennent 35,45 g de Cl
0,1290 — — AgCl — x — — Cl

$$x = \frac{0,1290 \cdot 35,45}{143,3} = 0,03192 \text{ g de Cl}$$

Compte tenu de ce que tout le chlore trouvé était contenu dans la prise d'essai de sel de cuisine NaCl prélevé (c'est-à-dire dans la quantité pesée aux fins d'analyse), il est facile de calculer la teneur p. cent de chlore dans cette dernière:

0,0536 g de NaCl contiennent 0,03192 g de Cl
100 — — NaCl — y — — Cl

$$y = \frac{0,03192 \cdot 100}{0,0536} = 59,6\%$$

Une telle méthode s'appelle *analyse pondérale* (ou *gravimétrique*) parce qu'on juge de la quantité de l'élément à doser par le poids du produit de réaction.

On peut toutefois déterminer autrement la quantité de chlore dans le sel de cuisine, à savoir: à l'aide de la méthode dite *de titrage*, c'est-à-dire par la mesure du volume de la solution de réactif ($AgNO_3$),

de concentration exactement connue, qui a été dépensée pour faire déposer les ions Cl^-. La connaissance des deux valeurs (volume et concentration de la solution de réactif) est tout à fait suffisante pour le calcul de la teneur recherchée en chlore du corps étudié. Si, par exemple, pour faire déposer le chlore de la solution obtenue par la dissolution de la prise d'essai dans de l'eau, on a eu besoin de 18,00 ml de solution $AgNO_3$, dont 1 ml contient 0,0085 g de ce sel, c'est qu'on a évidemment dépensé en tout pour la réaction 18,00·0,0085, c'est-à-dire 0,1530 g de $AgNO_3$. On voit d'après l'équation:

$$NaCl + AgNO_3 = \downarrow AgCl + NaNO_3$$

que pour faire déposer un ion-gramme (c'est-à-dire 35,45 g) de Cl, on emploie une molécule-gramme (c'est-à-dire 169,9 g) de $AgNO_3$. Par conséquent, on peut écrire:

Pour précipiter 35,45 g de Cl, il faut 169,9 g de $AgNO_3$
— — x — — Cl — — 0,1530 — — $AgNO_3$

$$x = \frac{0,1530 \cdot 35,45}{169,9} = 0,03192 \text{ g de Cl}$$

Après cela, comme dans le cas précédent, il reste à calculer le pourcentage de chlore de la prise d'essai prélevée*.

La méthode d'analyse basée sur la mesure exacte du volume de la solution de réactif, de concentration exactement connue, qui a été utilisée pour effectuer la réaction, s'appelle *analyse volumétrique*.

Lors des dosages volumétriques, il faut évidemment d'une manière ou d'une autre déterminer exactement la fin de la réaction, ce qui n'est pas toujours possible. De plus, la réaction elle-même doit satisfaire à une série de conditions; aussi l'analyse volumétrique a-t-elle un domaine d'application plus réduit que l'analyse gravimétrique. La rapidité d'exécution des opérations est toutefois un avantage important de l'analyse volumétrique; cela a un grand intérêt pratique, par exemple lors du contrôle chimique dans l'industrie.

Dans l'analyse qualitative on se sert souvent de réactions accompagnées de modifications de la coloration de la solution. Par exemple, quand on recherche un ion Fe^{+++} à l'aide de NH_4CNS ou de KCNS, il se forme le thiocyanate de fer $Fe(CNS)_3$ soluble dans l'eau, de couleur rouge foncé:

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

Cette réaction peut être appliquée également dans l'analyse quantitative. Pour cela, en même temps qu'on soumet la solution étudiée à l'action de NH_4CNS ou de KCNS, on y soumet aussi (dans les mêmes conditions) « une solution étalon », c'est-à-dire la solution

* Par la suite, on utilisera d'autres méthodes de calculs, plus commodes, qui seront exposées au § 56.

d'un sel de fer-(III), de concentration exactement connue. Si l'on obtient la même coloration pour les deux solutions, il est évident que la teneur en Fe^{+++} des deux solutions est identique. Si, par contre, la solution étudiée est plus (ou moins) intensément colorée que la solution étalon, c'est que la concentration en ions Fe^{+++} y est respectivement plus (ou moins) grande*. La méthode d'analyse basée sur la comparaison de l'intensité de coloration des solutions s'appelle *analyse colorimétrique*.

A la place des réactions liées au changement de coloration, on utilise parfois des réactions liées à la formation de corps difficilement solubles. On juge de la teneur en élément déterminé par l'intensité du trouble de la solution étudiée, provoqué par des réactifs déterminés, intensité qui est comparée avec le trouble provoqué dans une solution étalon. Les méthodes qui sont basées sur ce principe s'appellent *méthodes néphélométriques*.

Les dosages colorimétriques (et néphélométriques) ne sont possibles qu'à condition que les colorations (ou la turbidité) des solutions ne soient pas trop intenses. Pour ces dosages, on emploie des solutions très fortement diluées. En pratique, on se sert souvent des dosages colorimétriques et néphélométriques quand la teneur du corps étudié en élément considéré est très faible et que, par conséquent, les méthodes d'analyses gravimétrique et volumétrique ne peuvent plus être utilisées. La rapidité d'exécution des méthodes colorimétriques contribue aussi à leur extension importante.

Outre les méthodes d'analyse quantitative susmentionnées, on pratique aussi une série d'autres. Il convient, par exemple, d'indiquer le procédé d'*analyse gazométrique* dont le principe se réduit en général à la détermination des volumes des divers composants du mélange gazeux analysé, en se servant, par exemple, de l'absorption par tel ou tel réactif. On juge du volume du composant absorbé par la diminution du volume du gaz. Il existe aussi des méthodes d'analyse par volume gazeux: on trouve la quantité de l'élément à doser en mesurant le volume du gaz qui s'est formé à la suite d'une réaction. Ainsi, on détermine la teneur en carbone des fontes et des aciers en mesurant le volume de CO_2 obtenu par combustion d'une prise d'essai de poids connu dans un courant d'oxygène à la température de 1000-1250° à l'intérieur d'un four électrique spécial**.

* Cela n'est vrai que par rapport à des solutions suffisamment diluées. L'œil ne perçoit pas de différences dans la coloration des solutions concentrées intensément colorées.

** Pour mesurer le volume de CO_2 qui s'est formé, on fait passer le mélange de gaz $CO_2 + O_2$ qui sort du four, à travers une solution concentrée de KOH qui absorbe CO_2; la réaction a lieu suivant l'équation:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

On juge de la quantité de CO_2 par la diminution du volume du mélange de gaz.

Le procédé d'*analyse électrogravimétrique* est très largement employé (en particulier pour l'analyse des métaux et des alliages non ferreux) en déposant par voie électrolytique les éléments (à l'état libre) sur une électrode pesée avant et après l'opération (certains éléments sont séparés par électrolyse sous forme d'oxydes, par exemple MnO_2 ou PbO_2). On mesure la quantité de l'élément qui s'est déposé par l'augmentation du poids de l'électrode.

On utilise aussi des méthodes d'*analyse électrovolumétrique* où subsiste le principe habituel des dosages volumétriques (voir ci-dessus), mais on y détermine le moment de la fin de la réaction correspondante soit en mesurant la conductibilité de la solution (*méthode conductométrique*), soit en mesurant le potentiel de telle ou telle autre électrode qui est immergée dans la solution à étudier (*méthode potentiométrique*). La *méthode polarographique* doit aussi être classée parmi les méthodes électrochimiques. Dans cette méthode, on juge de la quantité de l'élément (l'ion) à doser dans la solution étudiée par l'interprétation de la courbe tension-courant (ou du polarogramme) qui est obtenue lors de l'électrolyse de la solution étudiée dans un appareil spécial appelé polarographe.

Il convient aussi de parler des méthodes d'analyse basées sur le principe des *atomes marqués*, c'est-à-dire sur les isotopes radioactifs des éléments à doser. La présence de radioactivité chez ces derniers, ainsi que la ressemblance de leurs propriétés à celles des isotopes radioactifs stables, donne la possibilité de se servir (pour le dosage) de compteurs qui mesurent l'intensité du rayonnement de telle ou telle sorte d'atomes. De plus, plusieurs problèmes sont tout à fait simples à résoudre, alors qu'il aurait été difficile ou même, parfois, tout à fait impossible de les résoudre à l'aide des méthodes analytiques ordinaires. Citons un exemple. Pour déterminer comment le phosphore est réparti entre le métal et le laitier lors de la fusion de l'acier, on introduit dans le four du phosphate de calcium qui contient un isotope radioactif du phosphore d'une période de 14,3 jours. Lors de la fusion, on prélève des échantillons de métal et de laitier et on détermine leur radioactivité à l'aide d'un compteur. De cette manière, on résout vite et facilement la question de la répartition du phosphore entre l'acier et le laitier, et on trouve les facteurs dont dépend cette répartition. La méthode des atomes marqués se distingue par une sensibilité élevée; c'est là une de ses particularités les plus précieuses.

On utilise aussi en matière d'analyse la *méthode chromatographique* basée sur l'emploi de l'adsorption sélective des corps ou des ions dissous par tel ou tel corps solide (adsorbant), par exemple l'oxyde d'aluminium, la permutite, diverses résines synthétiques, etc. La méthode chromatographique est très importante pour la séparation des substances ou des ions différents. L'expérience montre que même

des différences négligeables de la composition ou de la structure des corps sont en général suffisantes pour provoquer une différence considérable de leur pouvoir d'adsorption. Grace à quoi, la méthode chromatographique donne la possibilité de séparer des corps qui sont proches par leurs propriétés et qui ne sont pas séparables par d'autres méthodes.

Toutes les méthodes d'analyse quantitative exposées ci-dessus se divisent en méthodes *chimiques* et méthodes *physico-chimiques*. Parmi les premières, on peut ranger les méthodes gravimétrique, volumétrique et le procédé d'analyse gazométrique; on peut classer parmi les deuxièmes la colorimétrie et la néphélométrie, ainsi que les méthodes électrochimiques et chromatographique.

On utilise en outre des *méthodes physiques* de dosage, par exemple l'analyse spectrale quantitative, l'analyse par luminescence, etc.

Dans l'analyse quantitative, tout comme dans l'analyse qualitative, on distingue les méthodes macroscopique, microscopique et semi-microscopique.

Dans le cas de l'analyse *macroscopique*, on prend des prises d'essai relativement grandes (près de 0,1 g et plus) du corps solide étudié ou de grands volumes de solution (plusieurs dizaines de ml et plus). Le principal instrument de travail de cette méthode est la balance analytique qui permet de peser avec une précision de 0,0002 g (0,2 mg).

A côté de l'analyse macroscopique, on emploie de plus en plus souvent des méthodes analytiques *microscopique* et *semi-microscopique*. Pour ces méthodes, on se limite à des prises d'essai de 1 à 50 mg et à des volumes allant de quelques dixièmes de ml à quelques ml.

Pour obtenir la précision de dosage désirée, il faut recourir à des balances plus sensibles, par exemple à la microbalance (précision de pesée: 0,001 mg); il faut aussi utiliser un appareillage plus précis pour la mesure des volumes des solutions ou des gaz. Les avantages essentiels de la microanalyse et de la semi-microanalyse sont la rapidité d'exécution des opérations et la possibilité de procéder à celles-ci en disposant d'une très faible quantité de corps à étudier. Pourtant la macroanalyse classique est la plus répandue; elle est la plus ancienne et la plus commode pour l'étude de l'analyse quantitative.

Dans ce manuel sont examinées seulement les méthodes de l'analyse macroscopique quantitative.

§ 3. Balance analytique

La balance est l'appareil principal dont on se sert pour l'analyse quantitative. Les résultats de l'analyse, réalisée par n'importe quelle méthode, doivent être comparés à une quantité déterminée du corps étudié; ils doivent, par exemple, être calculés en pourcentage

du poids de ce corps. Pour cette raison, la première opération en matière d'analyse consiste en général à prélever une *prise d'essai*, c'est-à-dire que l'on pèse la quantité du corps à soumettre à l'analyse.

On recourt également à la pesée pour d'autres opérations de l'analyse quantitative, par exemple pour trouver le poids du précipité, pour préparer des solutions de concentration exactement connue, etc.

Une des exigences les plus importantes en matière d'analyse quantitative est de pouvoir obtenir des résultats suffisamment précis. Le degré de précision nécessaire dépend des buts de l'analyse; il peut être différent d'un cas à l'autre. En ce qui concerne les analyses opérées avec une précision moyenne, la tolérance d'un dosage moyen ne dépasse pas quelques dixièmes de p. cent de la valeur mesurée.

La précision indiquée doit être obtenue en faisant des recherches sur des prises d'essai relativement petites; en effet, les opérations faites sur des quantités considérables sont très compliquées et exigent beaucoup de temps. Lorsqu'on travaille avec de petites quantités, le degré de précision nécessaire ne peut donc être obtenu que si la pesée est faite avec la précision exigée.

Les balances analytiques utilisées pour la macroanalyse quantitative permettent de peser des corps divers dont le poids ne dépasse pas 100 à 200 g, avec une précision de 0,0002 g près, c'est-à-dire jusqu'à 0,2 mg.

Le schéma de construction de la balance du type le plus courant est illustré par les fig. 1 et 2.

La pièce principale est le fléau; il est muni de trois couteaux en agate ou en acier trempé (*1* et *2* sur la fig. 2,*a*). Le couteau central repose par son arête sur une plate-forme spéciale en agate, soigneusement polie, fixée sur la colonne. Cette arête est la ligne d'appui du fléau. Les plateaux de la balance sont suspendus aux deux couteaux latéraux à l'aide d'étriers spéciaux (fig. 2,*b*).

Une aiguille (fig. 1,*3*) est fixée au milieu du fléau, son extrémité inférieure effilée se déplace le long d'une échelle graduée (*9*) qui se trouve à la partie inférieure de la colonne. Pour obtenir un fonctionnement correct de la balance, il est indispensable que les arêtes des trois couteaux soient rigoureusement parallèles et se trouvent dans le même plan; en outre, la précision de pesée sur la balance analytique dépend pour une forte part de l'affûtage plus ou moins poussé des arêtes et du polissage de la surface sur laquelle reposent celles-ci.

Au fur et à mesure du travail de la balance, les arêtes et les plates-formes d'appui s'usent progressivement, et la précision des pesées diminue. Pour que l'usure soit la plus faible possible, la balance est munie d'un *arrêtoir*, c'est-à-dire d'un dispositif qui permet de soulever le fléau ou comme on dit de « bloquer » la balance. Quand la balance est bloquée, les couteaux ne sont plus en contact avec les plates-formes d'appui correspondantes. Le disque de l'arrêtoir (fig. 1,*2*) est

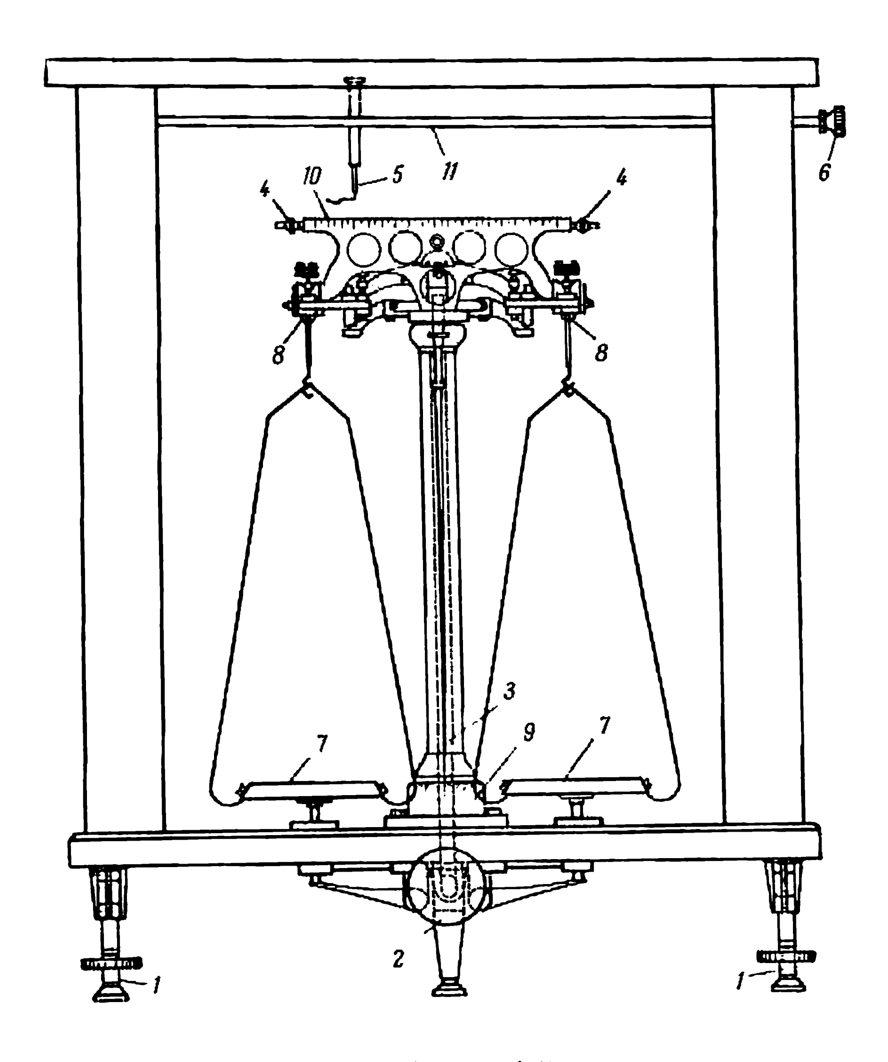


Fig. 1. Balance analytique:

1 — vis de réglage; *2* — disque de l'arrêtoir; *3* — aiguille; *4* — poids ajustable pour la mise au zéro; *5* — crochet du cavalier; *6* — molette extérieure mobile sur la tige horizontale; *7* — plateaux; *8* — étriers; *9* — échelle graduée pour observation des écarts de l'aiguille; *10* — réglette du fléau; *11* — tige horizontale

fixé sur la surface inférieure d'un plateau en verre ou en marbre sur lequel on monte la colonne et la cage de la balance. Au repos, la balance doit être bloquée.

La balance s'use tout particulièrement à la suite de chocs et de mouvements violents. Pour cette raison, *il est indispensable de faire*

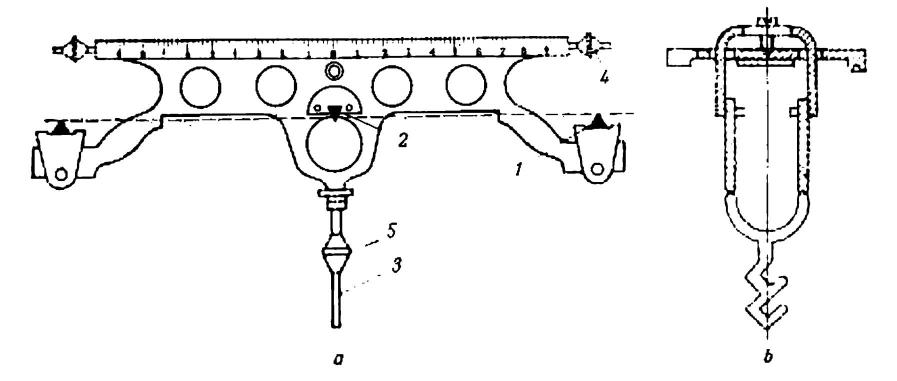


Fig. 2. Pièces d'une balance analytique:
a — fléau; *b* — étrier. *1* — couteau latéral; *2* — couteau central; *3* — aiguille; *4* — poids ajustable pour la mise au zéro; *5* — poids ajustable pour le réglage de la sensibilité

très attention quand on effectue des pesées sur la balance analytique; il est en particulier interdit de toucher à la balance qui n'est pas bloquée. Par conséquent, on ne peut placer (ou enlever) sur les plateaux l'objet à peser ou les poids qu'après avoir au préalable bloqué la balance. Il faut éviter tous les mouvements brusques, même pendant le blocage. On tourne doucement le disque de l'arrêtoir en essayant de faire coïncider ce mouvement avec le moment où l'aiguille s'approche de la division médiane de l'échelle.

La balance est placée dans une cage en verre qui la protège de la poussière, des courants d'air, de la respiration du manipulateur, etc.

La base de la balance repose sur des vis de réglage (fig. 1,*1*) dont on se sert pour mettre en position horizontale les arêtes des couteaux et les plates-formes d'appui en agate sur lesquelles reposent ces arêtes; on amène la balance dans la position horizontale en observant un fil à plomb fixé à la colonne (à l'arrière). Pour obtenir un fonctionnement correct de la balance, il est indispensable que ces arêtes et ces plates-formes soient rigoureusement en position horizontale.

Les plateaux (*7*) sont fabriqués avec un métal léger quelconque; pour éviter l'oxydation, on les nickelle ou recouvre d'une couche d'or ou de platine. On comprend bien qu'il ne convient en aucun cas de placer directement la substance sur les plateaux parce que

cela perturberait la précision de la balance. Il ne faut pas non plus mettre la substance sur une feuille de papier, comme on le fait, en général, lors de la pesée sur une balance moins précise, dite balance technique. Cela s'explique d'abord par le fait que le papier est un corps hygroscopique, et qu'ensuite, on ne réussit pas à transférer entièrement et sans pertes la substance pesée dans le récipient où il sera dissous (une partie de la substance restera obligatoirement sur le papier!). Pour cette raison, les substances à peser sont introduites dans un petit verre de pesée spécial muni d'un couvercle ajusté, appelé vase à tarer (fig. 3), ou sont déposées dans un verre de montre (fig. 4), ou enfin mises dans un creuset, dans un tube à essai, etc.

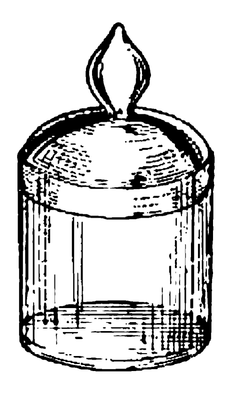


Fig. 3. Vase à tarer



Fig. 4. Verre de montre

Pour que le résultat de la pesée soit exact, il est indispensable que l'objet à peser soit porté à la température de la balance. En effet, en posant sur la balance un corps plus chaud (ou plus froid), on allonge (ou raccourcit) par là le bras du fléau correspondant, ce qui provoque de fausses indications de la balance. De plus, les objets chauds réchauffant l'air qui les entoure, provoquent le mouvement de cet air de bas en haut. Le moindre courant d'air soulève le plateau correspondant, ce qui a pour conséquence d'augmenter encore l'erreur de la pesée. Au contraire, au cas où l'on pèse des objets froids, on obtient un courant d'air dirigé de haut en bas; l'erreur qui apparaît alors est de signe contraire. Pour que l'objet à peser ait le temps de prendre la température de la balance, il faut le laisser reposer auprès de celle-ci pendant au moins vingt minutes. Pour être certain qu'une substance qui séjourne ainsi longuement à l'air n'a pas absorbé une quantité notable de vapeur d'eau contenue dans l'air, ce qui pourrait augmenter le poids du corps, on laisse la substance reposer dans un appareil dénommé *dessiccateur* (fig. 5). Dans le compartiment inférieur du dessiccateur, on place des morceaux d'oxyde de calcium CaO récemment calciné ou (ce qui est moins bien) de chlorure de calcium calciné, qui absorbent la vapeur d'eau, ainsi l'air du dessiccateur se trouve asséché. Le corps est placé dans le compartiment supérieur de l'appareil (il est posé sur un porte-échantillons en porcelaine,

représenté à droite sur la fig. 5); en se refroidissant dans ces conditions, la substance n'absorbera pas de vapeur d'eau.

La surface d'appui polie du couvercle du dessiccateur doit être enduite d'une couche mince d'un mélange de vaseline et de cire (ou de paraffine). Quand on ouvre le dessiccateur, il faut déplacer le couvercle de côté, c'est-à-dire le pousser en plan horizontal et non le soulever. De même, lorsqu'on referme le dessiccateur, on pousse latéralement et progressivement le couvercle. Quand on déplace cet appareil, il faut maintenir le couvercle avec les pouces des deux mains parce qu'il risque facilement de tomber et de se briser.

Les poids des balances analytiques sont placés dans une boîte spéciale (fig. 6) où se trouve également une pince à l'aide de laquelle on les saisit, on les pose sur les plateaux et on les enlève. La pince qui sert à manipuler ces poids doit être munie d'extrémités en corne. *Il est rigoureusement défendu de toucher les poids avec les doigts.*

Afin d'éviter la corrosion et, par conséquent, la modification de poids, on revêt les poids d'une couche d'or ou de platine.

Les poids menus (subdivisions de gramme) sont faits en métal quelconque, difficilement sujet à la corrosion due à l'action de l'air, tel que, par exemple, l'aluminium et le platine.

Les poids sont disposés dans la boîte conformément à un ordre déterminé. Deux systèmes de poids sont utilisés; ils représentent les nombres 5 : 2 : 2 : 1 ou 5 : 2 : 1 : 1 : 1. Dans le premier système, la boîte contient des poids de valeur de 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 g; dans le deuxième, les poids correspondent à 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1 g. Ceux qui représentent des fractions de gramme sont fabriqués suivant le même système; pour pouvoir distinguer plus facilement les poids menus les uns des autres, on leur donne des formes différentes. Ainsi, par exemple, les poids portant le chiffre 5 (c'est-à-dire 0,5 et 0,05 g) ont la forme d'hexagones réguliers; ceux portant le chiffre 2 (c'est-à-dire 0,2 et 0,02 g) ont la forme de carrés; ceux avec le chiffre 1 (c'est-à-dire 0,1 et 0,01 g) ont la forme de triangles. Chaque petit poids a un bord plié à angle droit. On peut ainsi le saisir plus facilement au moyen d'une pince.

Dès que la pesée est terminée, il faut obligatoirement remettre chaque poids dans la cavité qui lui est destinée. Le respect strict de cette règle permet à l'opérateur de contrôler l'exactitude du compte des poids (en comptant les cavités vides); vient ensuite la vérification des poids à replacer après la pesée dans la boîte. Ce genre de contrôle est tout à fait indispensable; en effet, chaque erreur commise en dénombrant les poids rend toute l'analyse inutilisable, alors qu'on a consacré à cette dernière plusieurs jours de travail.

En utilisant ces poids, on définit l'objet à peser avec une précision de 0,01 g. Quant aux millièmes et aux dix-millièmes de gramme, ils seront déterminés à l'aide de ce qu'on appelle *cavalier*.

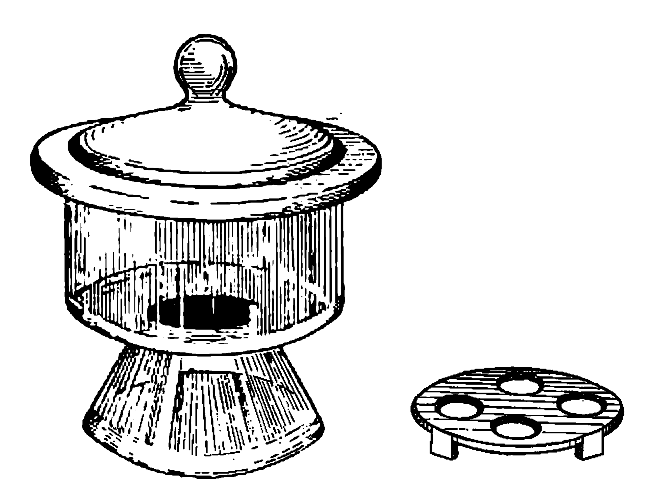


Fig. 5. Dessiccateur et porte-échantillons ajusté

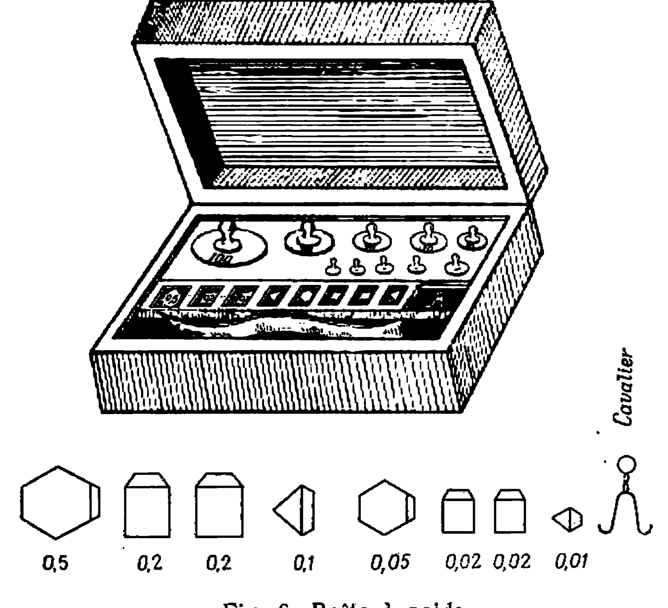


Fig. 6. Boîte à poids

Le cavalier (fig. 7,*a*) est un petit fil, mince et recourbé, métallique (en général d'aluminium) de poids de 0,01 g ou 0,005 g; ce petit fil doit être suspendu par son œillet à l'aide de la pince au petit crochet (fig. 1,*5*). Ce crochet est fixé à la tige horizontale (*11*) qui se termine, à l'extérieur de la balance, par une molette mobile (*6*). En sortant et en tournant cette tige, le cavalier peut être installé à n'importe quel point du fléau.

Il y a sur le fléau une réglette (*10*) qui porte des divisions dont la numérotation varie d'un type de balance à l'autre.

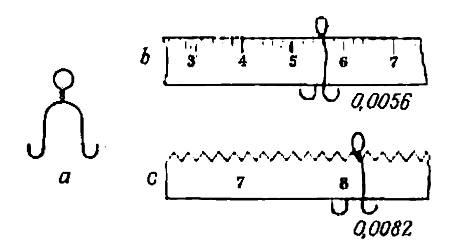


Fig. 7. Cavalier et lecture de la réglette du fléau

La division 0 sur la balance du type le plus courant se trouve exactement au-dessus du point d'appui (c'est-à-dire au-dessus de l'arête du couteau central); la division 10 se trouve au-dessus du point de fixation des plateaux (c'est-à-dire au-dessus des arêtes des deux couteaux latéraux). De cette façon, chaque bras du fléau est divisé en 10 parties égales, numérotées dans l'ordre des nombres croissants. Le cavalier, installé à la division 10, équilibre une charge de poids égal (c'est-à-dire 0,01 g), placée sur le plateau opposé. Si l'on place le cavalier à la division 1, conformément à la loi des leviers il équilibre une charge 10 fois moindre (c'est-à-dire 0,001 g); s'il est placé à la division 2, il équilibre 0,002 g; à la division 5, 0,005 g, etc. Par conséquent, chaque division du fléau correspond à 0,001 g, c'est-à-dire à 1 mg.

La distance entre deux divisions voisines est à son tour divisée en cinq parties égales. Chacune de ces parties correspond évidemment à une charge de 0,0002 g (0,2 mg). Si, par exemple, l'équilibre des charges est atteint quand le cavalier est placé dans la position indiquée sur la fig. 7,*b*, le compte sur le fléau est de 0,0056 g. Lors de la pesée, on ajoute cette quantité aux poids placés sur le plateau correspondant.

Outre la balance qui vient d'être décrite, on utilise aussi une balance dont le zéro de l'échelle n'est pas placé au milieu du fléau mais à gauche, au-dessus de l'arête du couteau gauche. La division 10 de la balance de ce type se trouve au-dessus de l'arête du couteau

droit; la division 5 se trouve au-dessus du point d'appui de la balance. La distance entre les divisions est ici deux fois plus grande que dans la balance dont le zéro se trouve au milieu du fléau. Cela permet de diviser chaque intervalle non en 5 mais en 10 parties, ce qui double la précision de la lecture faite sur le fléau.

Pour plus de commodité, le fléau de ce type est muni de petites encoches équidistantes au fond desquelles peut venir se poser un cavalier unique. Le poids du cavalier est égal non à 0,01 g, mais à 0,005 g (5 mg). La balance est réglée de façon à obtenir l'équilibre en plaçant le cavalier sur la division 0 (sans aucune charge sur les plateaux).

Il est évident que si le cavalier est déplacé de la division 0 jusqu'à la division 5 (c'est-à-dire si on l'installe exactement au-dessus de l'arête du couteau central), cela équivaut à la soustraction de 0,005 g du plateau gauche ou à une augmentation égale de la charge du plateau droit. De même, le déplacement du cavalier jusqu'à la division 10 équivaut à l'augmentation de la charge du plateau droit d'encore 0,005 g, soit en tout de 0,01 g.

Par conséquent, dans la balance de ce type chaque grande division de l'échelle (désignée par un chiffre) correspond à 0,001 g (1 mg). Les petites divisions (dont le nombre est deux fois plus grand que dans le cas de la balance dont le zéro est au milieu de l'échelle) correspondent évidemment non plus à 0,0002 g, mais à 0,0001 g.

De cette manière, si une balance est en équilibre et si le cavalier se trouve dans la position indiquée sur la fig. 7,*c*, la lecture faite sur le fléau donne 0,0082 g.

§ 4. Sensibilité, fidélité, exactitude et précision d'une balance

La division de l'échelle en face de laquelle s'immobilise l'aiguille, au moment où cessent les oscillations, s'appelle *point zéro* dans le cas où il s'agit d'une balance non chargée, et *point d'équilibre* s'il s'agit d'une balance chargée*.

Lors de la pesée, il est indispensable d'obtenir que les deux points indiqués coïncident, ce qui témoignera de l'égalité des charges sur les deux plateaux.

Ultérieurement, il sera montré en détail comment procéder à la pesée. Nous allons nous arrêter maintenant à la question de la sensibilité de la balance.

Si l'on place quelque petite charge supplémentaire sur l'un des plateaux de la balance en état d'équilibre, le point d'équilibre se déplacera vers telle ou telle division de l'échelle. Plus ce déplacement sera grand, plus la balance sera sensible. Par conséquent,

* En réalité, lorsqu'on procède à une pesée, on n'attend pas que l'aiguille s'immobilise, mais on détermine la position du point zéro ou du point d'équilibre d'après les oscillations de l'aiguille, ainsi que cela est indiqué au § 6.

on peut juger, par exemple, de la sensibilité de la balance par le nombre de divisions dont se déplace le point d'équilibre sous l'influence d'une charge supplémentaire de 1 mg.

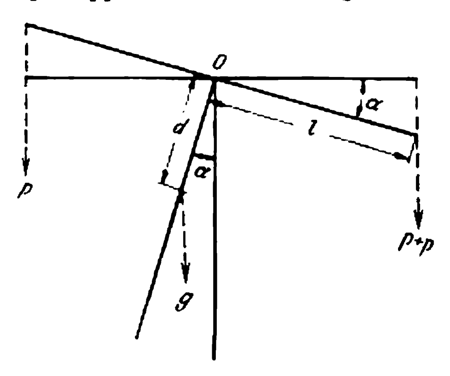


Fig. 8. Détermination de la sensibilité de la balance

La sensibilité de la balance est plus précisément exprimée par la relation:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{p}$$

Ici α est l'angle dont s'écarte l'aiguille de la balance lors du passage du point d'équilibre d'une position à une autre sous l'influence d'une charge supplémentaire p (fig. 8)*. On sait que cette relation est égale à:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{p} = \frac{l}{dg} \qquad (1)$$

Par la formule (1) on peut voir que la sensibilité $\frac{\operatorname{tg} \alpha}{p}$ s'accroît: avec l'augmentation de la longueur du bras du fléau (l); avec la diminution du poids (g) du fléau (y compris les plateaux et leur charge); avec la diminution de la distance (d) entre le point d'appui et le centre de gravité des parties mobiles de la balance.

Pour que la balance soit suffisamment *fidèle*, c'est-à-dire pour que le fléau, écarté de sa position d'équilibre, y revienne à nouveau et ne reste pas dans une position quelconque qu'on lui donne (équilibre indifférent), ou ne se renverse pas (équilibre instable), il est indispensable que le centre de gravité se trouve sous le point d'appui de la balance. Plus la distance entre le centre de gravité et le point d'appui (d) est grande, et plus la balance est fidèle.

* Etant donné que l'angle α est faible et que les tangentes des petits angles sont peu différentes des arcs correspondants, la définition pratique de la sensibilité, qui a été fournie ci-dessus, correspond avec suffisamment de précision à la définition théorique.

Il semblerait que, conformément à la formule (1), pour augmenter la sensibilité de la balance, il faut rendre la longueur du bras du fléau (l) la plus grande possible. Pourtant, en réalité, l'augmentation de la longueur des bras du fléau est désavantageuse; en effet, dans ce cas le poids (g) augmente encore plus fortement étant donné que pour éviter une flexion, il faut qu'un fléau plus long soit fait de façon beaucoup plus massive.

Dans la pratique, pour régler la sensibilité de la balance, on modifie la distance entre le centre de gravité des parties mobiles et le point d'appui. Ceci s'obtient par le déplacement du poids ajustable pour le réglage de la sensibilité (fig. 2,5) sur l'aiguille, qui peut être remonté ou abaissé à l'aide d'un filetage hélicoïdal.

Evidemment, en relevant le poids ajustable (5), le centre de gravité s'élève en se rapprochant du point d'appui: la sensibilité de la balance augmente alors. Toutefois, il ne faut pas oublier que la fidélité de la balance diminue en même temps; le point d'équilibre commence donc à se déplacer facilement sous l'influence de divers facteurs extérieurs; à la suite de quoi la précision de la pesée non seulement n'augmentera pas mais, au contraire, diminuera.

De plus, avec la diminution de la distance d la période d'oscillation augmente, ce qui ralentit fortement les pesées.

Il en découle qu'il n'est rationnel d'augmenter la sensibilité de la balance en modifiant la position du centre de gravité du fléau que jusqu'à une certaine limite. Cette opération ne peut être faite que par le chef de travaux pratiques, mais *elle ne doit en aucun cas être effectuée par l'étudiant.*

Il faut tenir compte de ce que la sensibilité ne peut être exprimée par la formule (1) qu'à condition que les arêtes des trois couteaux se trouvent dans le même plan horizontal. En réalité, cette condition n'est presque jamais respectée; en effet, même si elle était parfaitement réalisée lors de la fabrication de la balance, pendant le fonctionnement de celle-ci il se produit progressivement une certaine flexion du fléau sous l'action des charges pesées. L'importance de cette flexion est caractérisée par l'angle β formé par le plan horizontal qui passe par le couteau central, et les lignes qui joignent ce couteau avec les couteaux latéraux. En présence de flexion, la relation entre la sensibilité de la balance et les autres valeurs est exprimée par une formule plus complexe:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{pl \cos \beta}{gd + (2P - p)\, l \sin \beta} \qquad (2)$$

Dans ce cas, P est la valeur de la charge des plateaux; p est la valeur de la surcharge sur l'un des plateaux.

L'équation (2) fait voir que la sensibilité de la balance dépend aussi de la valeur de la charge P et de l'angle de la flexion β, la sen-

sibilité diminuant quand ces valeurs augmentent. Il apparaît clairement à quel point il importe de ne pas surcharger la balance au-delà de sa charge admissible (charge limite) étant donné que cela provoque une flexion importante du fléau entraînant la détérioration de la balance.

Outre la sensibilité, il faut également faire attention à l'exactitude et à la précision de la balance. L'*exactitude* est caractérisée par la grandeur de l'écart entre les résultats de la pesée sur la balance et le poids réel du corps. Pour obtenir des indications correctes, il faut que: a) les bras du fléau (c'est-à-dire les distances entre l'arête du couteau central et les arêtes des deux couteaux latéraux) soient égaux; b) les arêtes des trois couteaux soient parallèles; c) les poids des deux bras du fléau avec les plateaux soient équivalents.

Par *précision* de la balance il faut entendre la grandeur de l'écart entre les résultats de pesées répétées du même corps sur cette balance. Moins il y a de différences entre ces résultats, plus la balance est précise. Ainsi, par exemple, quand on dit que la précision d'une balance analytique ordinaire est égale à 0,0002 g, cela signifie qu'en cas de fonctionnement correct, les résultats de pesées répétées ne peuvent avoir une différence de plus de 0,0002 g avec le résultat de la première pesée.

La balance peut fonctionner avec précision, c'est-à-dire donner des résultats très voisins en cas de pesées répétées, et pourtant ces résultats seront en même temps inexacts, si, par exemple, les bras du fléau sont inégaux. Il sera expliqué au § 8 comment il faut procéder pour obtenir des résultats exacts en pesant avec une balance dont les bras du fléau sont inégaux.

L'état des couteaux et des surfaces sur lesquelles s'appuient ces couteaux a une influence extrême sur l'exactitude de la balance. Ainsi, si un couteau quelconque est émoussé, il est en contact avec la surface correspondante non par son arête, mais par une plate-forme plus ou moins grande. Quand les oscillations de la balance se produisent, le fléau peut s'appuyer soit sur un bord de la plate-forme, soit sur l'autre; ceci a pour conséquence de modifier la position du point d'équilibre de la balance et de diminuer la précision des pesées.

La précision de la lecture de la position de l'aiguille au cours des oscillations a aussi une grande importance. Pour cette raison, dans les balances de construction récente, les oscillations de l'aiguille s'observent à l'aide d'une loupe ou d'un microscope.

§ 5. Règles d'emploi des balances analytiques

En abordant la pesée, il faut se souvenir que la balance analytique est un instrument de mesure de précision qui exige d'être manié avec beaucoup de soins et de précaution.

Pour que la balance ne se détériore pas et que les pesées fournissent des résultats précis, il faut rigoureusement respecter les règles suivantes :

1. Avant chaque pesée (ou chaque série de pesées successives) vérifier l'état de la balance. Epousseter les plateaux à l'aide d'un pinceau souple et ramener la balance au point zéro (p. 30).
2. Quelles que soient les défectuosités relevées au cours de l'examen de la balance ou quoi qu'il puisse se produire au cours de son fonctionnement, ne tenter en aucun cas de la réparer, mais s'adresser obligatoirement au chef de travaux pratiques.
3. N'admettre aucun contact avec la balance qui n'est pas bloquée. Ne mettre l'objet à peser et les poids sur les plateaux ou ne les enlever de ces plateaux qu'après avoir au préalable bloqué la balance. On ne peut déplacer le cavalier sur l'échelle du fléau qu'après avoir mis à l'arrêt la balance. Lors du blocage, il faut tourner doucement et avec précaution le disque de l'arrêtoir.
4. Ne pas déplacer la balance de son emplacement habituel.
5. Ne pas charger la balance au-delà de la charge limite (en général 100 g), car cela risque de provoquer sa détérioration. Dans les cas douteux, il est indispensable de peser préalablement l'objet sur la balance technique; c'est seulement après s'être assuré que le poids n'est pas trop grand, qu'il devient possible de procéder à la pesée sur la balance analytique.
6. Ne pas poser sur la balance des objets humides ou sales. Ne rien répandre et ne rien verser à l'intérieur de sa cage.
7. Ne pas poser l'objet à peser directement sur le plateau de la balance. Ne pas le peser non plus sur une feuille de papier, mais le placer obligatoirement sur un verre de montre, dans un vase à tarer, un creuset, un tube à essai, etc.
8. Peser obligatoirement dans des récipients hermétiquement fermés (vases à tarer) les corps hygroscopiques ainsi que les liquides, en particulier ceux qui dégagent des vapeurs caustiques attaquant la balance.
9. Ne pas peser des objets chauds (ou trop froids). Le corps pesé doit prendre la température de la balance; pour cela, le laisser au moins 20 minutes dans un dessiccateur auprès de la balance.
10. Pendant la pesée, utiliser exclusivement les portes latérales de la cage de la balance. La porte avant de la cage qui assure la protection de la balance et de l'objet à peser contre la chaleur, la vapeur d'eau et le gaz carbonique (qui proviennent du manipulateur) doit demeurer fermée en permanence.
11. Ne pas toucher avec les mains la balance, les poids ou le cavalier. Il faut déposer et enlever les poids avec une pince spéciale à bouts de corne. Suspendre le cavalier au crochet de la tige et l'enlever à l'aide de cette même pince.

12. Ne pas mélanger les poids. Mettre obligatoirement chaque poids dans la cavité de boîte qui lui est destinée.

13. Pour diminuer l'influence des erreurs de pesée sur les résultats de l'analyse, procéder obligatoirement à toutes les pesées sur la même balance en utilisant le même jeu de poids.

14. Ne pas s'appuyer sur le meuble sur lequel la balance est installée, afin d'éviter de déplacer la balance ou de déranger sa position horizontale.

15. Ne séjourner dans la chambre des pesées que pour la durée de celles-ci. Ne pas gêner les voisins par les conversations, cela pourrait provoquer des erreurs.

§ 6. Pesée

Détermination du point zéro. Comme cela a déjà été indiqué, on appelle point zéro la division de l'échelle où s'arrête l'aiguille de la balance non chargée quand les oscillations ont cessé. En commençant la pesée, il faut avant tout déterminer le point zéro; en effet, celui-ci se modifie sous l'influence de divers facteurs dus au hasard.

Evidemment, on n'attend pas en pratique le moment où l'aiguille s'immobilise: cela retarderait fortement la pesée. On trouve le point zéro à partir des observations sur les écarts de l'aiguille à gauche et à droite pendant ses oscillations. Il est évident que ces écarts de part et d'autre du point zéro doivent être identiques; ceci permet de calculer facilement la position du point sur l'échelle.

La détermination pratique du point zéro de la balance s'effectue de la façon suivante. Sans ouvrir les portes de la cage, tourner doucement, à fond, vers la gauche le disque de l'arrêtoir et observer les oscillations de l'aiguille. Il faut que les écarts de l'aiguille à partir de la division médiane ne dépassent pas la dixième division ou mieux encore qu'ils ne dépassent pas dans chaque sens la quatrième division de l'échelle. S'il est impossible, du premier coup, d'atteindre un élan suffisant de l'aiguille, il faut bloquer avec précaution la balance, après quoi on libère à nouveau l'arrêtoir.

Quand l'élan nécessaire est obtenu, les deux premières oscillations de l'aiguille, provoquées par le choc, ne sont pas prises en considération. A partir de la troisième oscillation, on dénombre les positions extrêmes de l'aiguille sur l'échelle avec une précision de quelques dixièmes de division (estimés approximativement).

Au cours de ces relevés, on peut estimer que la division zéro est celle du milieu de l'échelle, ou bien sera considérée comme telle l'une des divisions extrêmes. Dans le premier cas, les deux divisions extrêmes se voient attribuer un seul et même chiffre (10). Aussi, pour indiquer le sens des écarts de l'aiguille, les écarts à droite du zéro sont désignés comme positifs et ceux à gauche comme négatifs.

Si l'une des divisions extrêmes est désignée comme point zéro, l'autre sera caractérisée par le chiffre 20 et la division du milieu par 10. Il n'y a pas dans ce cas de nécessité d'employer des nombres négatifs. Il est particulièrement pratique de prendre pour zéro la division extrême de droite de l'échelle; ainsi, avec l'accroissement des poids posés sur le plateau de droite, le point d'équilibre se déplace du côté des divisions croissantes de l'échelle.

Les oscillations de l'aiguille s'amortissent progressivement à cause de la résistance de l'air et des frictions. Pour tenir compte de l'amortissement des oscillations, lors de la détermination du point zéro de la balance, il faut faire un nombre impair d'observations, en général 3 (ou 5).

Supposons, par exemple, que le zéro sur l'échelle se trouve à droite; les lectures enregistrées des oscillations de l'aiguille de la balance non chargée sont:

Ecarts à gauche	Ecart à droite
$l_1=16,4$	$l_2=4,7$
$l_3=16,2$	
Moyenne 16,3	

Par conséquent, le point zéro s'établit à:

$$l_0=\frac{16,3+4,7}{2}=10,5$$

Il n'est pas difficile de se convaincre que la grandeur obtenue (10,5) désigne vraiment le point zéro, en calculant les valeurs des écarts de l'aiguille dans les deux sens par rapport à ce point:

Ecart à droite: $10,5-4,7=5,8$ divisions
Ecart à gauche: $16,3-10,5=5,8$ divisions

On peut aussi calculer le point zéro d'après la formule:

$$l_0=\frac{l_1+2l_2+l_3}{4}=\frac{16,4+2\cdot4,7+16,2}{4}=\frac{42}{4}=10,5$$

Citons un exemple de calcul du point zéro au cas où celui-ci est pris sur la division du milieu de l'échelle et où il a été fait 5 observations.

Ecarts à gauche	Ecarts à droite
$-5,0$	$+6,2$
$-4,6$	$+5,9$
$-4,4$	Moyenne $+6,1$
Moyenne $-4,7$	

$$l_0=\frac{-4,7+6,1}{2}=+0,7$$

Le résultat montre que le point zéro se trouve à 0,7 division, à droite de la division du milieu de l'échelle.

Une si petite différence entre le point zéro et le milieu de l'échelle n'a pas d'importance. Si cette différence venait à être trop grande (par exemple, si elle excédait 2 divisions), il faudrait régler la balance en se servant des poids ajustables pour la mise au zéro (fig. 1,*4*). Evidemment, ce n'est pas les étudiants eux-mêmes qui doivent le faire: la balance est corrigée en règle générale par le chef de travaux pratiques.

Il est indispensable de se souvenir qu'au cours de la recherche du point zéro d'une balance dont le zéro de la réglette du fléau est disposé non au milieu de celle-ci mais à gauche, il faut d'abord installer le cavalier (qui pèse 0,005 g) sur la division zéro de l'échelle. La balance de ce type doit se trouver en équilibre quand le cavalier est placé précisément dans cette position.

Il faut remarquer qu'au cours des opérations habituelles de l'analyse, on peut considérablement simplifier la détermination du point zéro (ainsi que celle du point d'équilibre) en ayant recours à la *méthode des balancements courts*. Cette méthode est basée sur le fait que si l'aiguille de la balance ne s'écarte pas dans ses oscillations de plus de 4 divisions à partir de la division moyenne, l'amortissement des oscillations devient tellement négligeable qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte. Pour cette raison, il devient possible de déterminer le point zéro avec une précision suffisante en ne faisant que deux observations (l'une pour l'écart de droite, l'autre pour l'écart de gauche) et en établissant la moyenne des chiffres obtenus.

Pesée. Ayant déterminé la position du point zéro, on passe à la pesée. Après avoir bloqué la balance et ouvert avec précaution les portes latérales de la cage, l'objet à peser (creuset, vase à tarer, verre de montre, etc.), qui vient de prendre la température de la balance, est placé au milieu du plateau de gauche. On ferme la porte de gauche, on pose à l'aide de la pince les poids sur le plateau de droite. Pour accélérer les manipulations de la pesée, il faut placer les poids sur la balance dans l'ordre où ils sont disposés dans la boîte et non au hasard.

Décomposons le processus de pesée d'après un exemple concret. Ainsi, il s'agit de peser un vase à tarer. Le choix des poids débute par celui qui est nettement plus lourd que l'objet, par exemple le poids de 20 g. En le plaçant sur le plateau de la balance, il faut tourner légèrement le disque de l'arrêtoir de façon à être certain du sens vers lequel s'incline l'aiguille. Dans le cas donné, elle s'écarte vers la gauche. Par conséquent, le poids est vraiment trop lourd. Après avoir bloqué la balance, le poids sera enlevé et remplacé par celui de 10 g qui lui fait suite dans la boîte de poids. Supposons que ce

poids se trouve être trop léger. Alors, on bloque la balance et on ajoute le poids suivant, de 5 g. Il vient à être trop lourd. Après l'avoir enlevé, on pose ensuite celui de 2 g (c'est trop peu) et encore 2 g (c'est encore trop peu). 5 g étant en excès, il n'y a pas de raison d'ajouter 1 g. Au lieu de cela, il faut recourir à la recherche des dixièmes et des centièmes de gramme, ce qui s'opère de la même manière.

Lorsque le plateau avec les poids commence à avoir une surcharge par addition d'un seul centième de gramme supplémentaire (par exemple, 14,78 g par défaut et 14,79 g par excès), il convient de passer à la recherche des millièmes et des dix-millièmes de gramme à l'aide du cavalier. Cette opération s'effectue, les portes de la cage étant fermées. Pour trouver ces fractions de gramme, il y a plusieurs procédés.

Méthode de coïncidence. Le cavalier étant placé sur le crochet (*5*) de la tige horizontale (voir fig. 1), refermer les portes de la cage. Ensuite, ayant vérifié si la balance est bloquée, placer le cavalier sur la division du milieu (division 5) du bras droit du fléau à l'aide de la tige horizontale (*11*). Puis, après avoir soulevé le crochet de la tige par une rotation de la molette extérieure (*6*) et après avoir abaissé l'arrêtoir, observer les oscillations de l'aiguille. Suivant la direction où elle s'écarte le plus, déplacer le cavalier à l'aide de la même tige vers la droite ou vers la gauche *sans oublier pendant ces opérations de bloquer chaque fois la balance*. Finalement, trouver une position du cavalier telle que le point d'équilibre, déterminé de la même manière que le point zéro, coïncide avec ce dernier avec suffisamment de précision*.

Une fois ceci obtenu, faire le compte des poids prélevés d'après les cavités vides de la boîte et inscrire les résultats. Vérifier ensuite l'exactitude des données notées en enlevant les poids de la balance et en les remettant dans la boîte. Ensuite, établir la position du cavalier sur la réglette du fléau. Cette lecture fournit les 3e et 4e chiffres

* Il est facile de calculer avec quelle précision il faut obtenir cette coïncidence en connaissant la sensibilité de la balance. En effet, les erreurs qui dépendent de la non-coïncidence du point d'équilibre et du point zéro peuvent être négligées si elles ne dépassent pas les limites de la précision de la balance, c'est-à-dire si elles n'atteignent pas plus de 0,2 mg. Si la sensibilité de la balance est égale, par exemple, à 3,0 division/mg, l'écart tolérable maximum est déterminé à partir de la proportion suivante:

1 mg correspond à 3,0 divisions
0,2 — — — x —

$$x=3\cdot 0,2=0,6 \text{ division}$$

Par conséquent, la différence entre le point d'équilibre et le point zéro est négligeable si elle ne dépasse pas $^1/_5$ de la sensibilité de la balance pour une charge donnée. La définition de la sensibilité de la balance sera examinée ultérieurement.

décimaux du poids à déterminer. Ainsi, par exemple, si le compte des poids a donné 14,78 g et si la lecture de l'échelle est égale à 44, le poids de l'objet à peser est égal à 14,7844 g.

Méthode de balancements. Trouver deux positions du cavalier qui diffèrent l'une de l'autre d'une grande division de l'échelle (c'est-à-dire de 1 mg), dont l'une correspond à une charge en défaut et l'autre à une charge en excédent. Ainsi, par exemple, soit 14,784 g qui constituent un défaut de charge, alors que 14,785 g dépassent déjà le poids de l'objet à peser (c'est-à-dire que 14,785 g sont un excès de charge); donc, en réalité, le poids de l'objet est égal à une quantité intermédiaire quelconque. Pour rechercher le nombre de millièmes et de dix-millièmes de gramme par le procédé ordinaire, déterminer le point d'équilibre correspondant aux deux positions du cavalier. Supposons que les données obtenues alors sont:

Défaut de charge (14,784 g)		Surcharge (14,785 g)	
à gauche	à droite	à gauche	à droite
13,7		15,8	
13,5	3,8	15,6	7,7
Moyenne 13,6		Moyenne 15,7	

Point d'équilibre

$$l_1 = \frac{13,6+3,8}{2} = 8,7$$

Point d'équilibre

$$l_2 = \frac{15,7+7,7}{2} = 11,7$$

Par conséquent, la sensibilité de la balance est égale à 11,7 — 8,7 = 3,0 divisions. Chaque division correspond évidemment à un poids égal à $^1/_3$ mg (valeur d'une division de l'échelle). Si la position du point zéro de la balance (l_0) est égale à 10,5, pour obtenir l'équilibre il faut déplacer le point d'équilibre de la position qu'il occupe en cas de défaut de charge de 10,5—8,7 = 1,8 division. Etant donné que chaque division de l'échelle correspond à $^1/_3$ mg, la charge supplémentaire recherchée est égale à $1,8 \cdot {}^1/_3 = 0,6$ mg $= 0,0006$ g. Par conséquent, le poids de l'objet à peser est égal à 14,7846 g.

En désignant la valeur d'une division de l'échelle par S et en remarquant que $S = \frac{l}{l_2 - l_1}$, il est possible de présenter d'une manière générale la suite des calculs par les formules suivantes:

$$x = S\,(l_0 - l_1)\ \text{mg} \qquad (1)$$

ou

$$x = \frac{l_0 - l_1}{l_2 - l_1}\ \text{mg} \qquad (2)$$

où x est la charge supplémentaire cherchée (exprimée en mg) qu'il faut ajouter au défaut de charge pour trouver le poids de l'objet à peser.

La formule (2) permet de voir que la sensibilité de la balance ne reste pas constante, mais qu'elle diminue quelque peu avec l'augmentation de la charge. Pour cette raison, il faut chaque fois déterminer expérimentalement la sensibilité, ainsi que cela a été indiqué ci-dessus, ou bien déterminer une fois pour

toutes la sensibilité pour les différentes charges (0; 10; 20; 30; 40; 50 g, etc.). Dans ce dernier cas, tracer sur la base des données obtenues une courbe de sensibilité (fig. 9); d'après celle-ci on trouve la sensibilité de la balance pour une charge donnée au cours de la pesée.

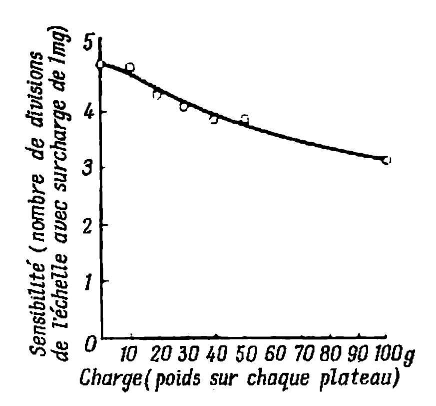


Fig. 9. Courbe de sensibilité d'une balance

La méthode de balancements est plus pratique lorsqu'un objet quelconque est pesé pour la première fois. Au contraire, dans le cas de pesées répétées d'un seul et même objet (par exemple d'un creuset ramené à un poids constant), il est plus commode d'utiliser la méthode de coïncidence.

§ 7. Balances analytiques à amortisseurs et méthode de pesée

La pesée est effectuée bien plus vite lorsqu'elle est exécutée sur la balance dite à amortisseurs, par exemple sur une balance ADV-200 (fig. 10)*.

La particularité principale de cette balance consiste en ce qu'elle est munie d'amortisseurs à air qui arrêtent très vite les oscillations de l'aiguille. La balance a aussi un dispositif automatique pour la pose des poids mêmes et un dispositif spécial pour la lecture de la position de l'aiguille.

Les amortisseurs sont des cylindres creux en aluminium, fermés sur le dessus par un couvercle et ouverts par en dessous. Ils sont suspendus aux étriers à l'aide de crochets; ils se trouvent de cette manière au-dessus des deux plateaux (dans les balances à amortisseurs d'un autre type, les amortisseurs sont parfois placés sous les plateaux). Les cylindres des amortisseurs coulissent à l'intérieur de deux autres

* La dénomination ADV-200 correspond à l'abréviation: balance analytique à amortisseurs dont la charge limite est 200 g.

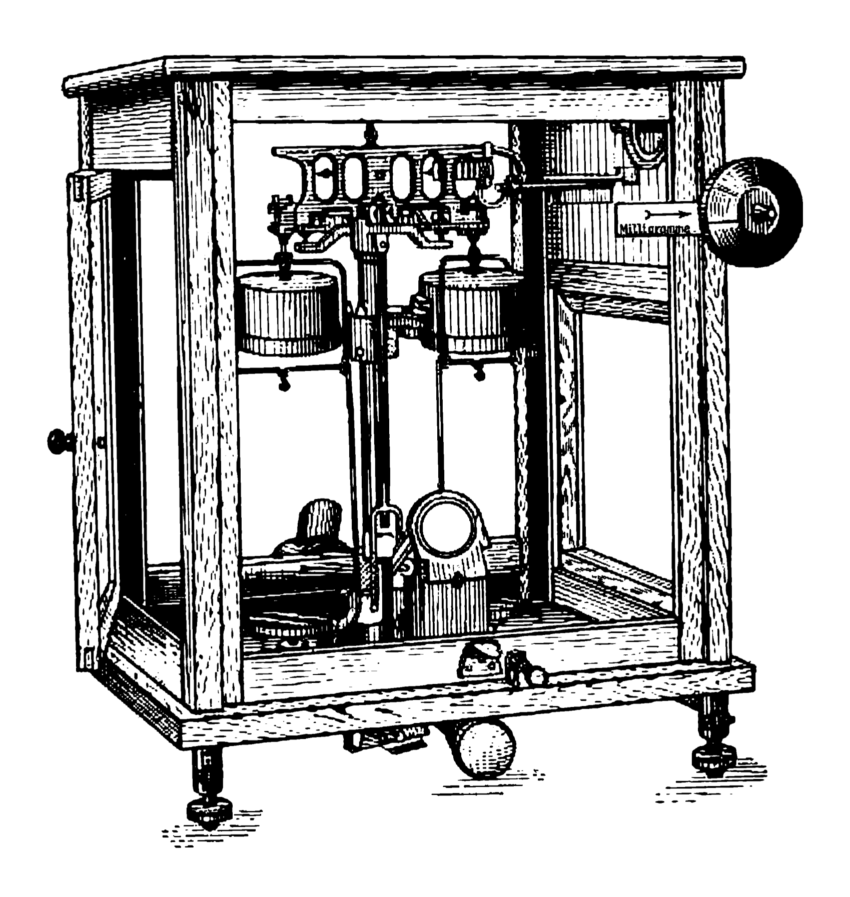


Fig. 10. Balance à amortisseurs ADV-200

cylindres en aluminium d'un diamètre légèrement supérieur, ouverts dans le haut et fermés dans le bas. Ces cylindres sont fixés sur la colonne de la balance. Lorsqu'on abaisse l'arrêtoir, le fléau et les plateaux entrent en mouvement d'oscillation en même temps que les cylindres d'amortisseurs qui se déplacent alors à l'intérieur des cylindres extérieurs ou en sortent. Grâce à cela, il se produit un freinage d'air qui arrête presque tout de suite l'oscillation de la balance. L'aiguille s'immobilise alors dans une position déterminée qui correspond au point zéro (ou au point d'équilibre si la balance est chargée).

Sur l'étrier de droite du fléau est fixée, perpendiculairement à ce fléau, une réglette horizontale qui sert à suspendre de petits poids pesant au total entre 10 et 990 mg. Ces poids ont la forme d'anneaux et sont suspendus au-dessus de la réglette indiquée. A l'aide du système de leviers, ils sont accrochés à cette réglette par la rotation d'une poignée à disque qui se trouve à l'extérieur sur le côté droit de la cage de la balance. Cette poignée a la forme de deux disques qui peuvent tourner (dans les deux sens) et sur lesquels sont indiqués des chiffres. Si on tourne le disque extérieur, les poids de 100, 200, 300... 900 mg s'accrochent à la réglette. Cela équivaut évidemment à placer sur le plateau de droite respectivement 0,1, 0,2, 0,3... 0,9 g. De la même manière, en faisant tourner le disque intérieur, on suspend sur la réglette 10, 20, 30... 90 mg, ce qui équivaut à placer sur le plateau de droite des centièmes de gramme.

La totalité des poids ainsi placés est spécifiée à l'aide d'un indicateur fixe (qui a la forme d'une flèche) installé à côté des disques. Si, par exemple, le chiffre 8 du disque extérieur et le chiffre 3 du disque intérieur se trouvent en face de cet indicateur, cela signifie qu'il y a sur la réglette ou (ce qui revient au même) sur le plateau de droite 830 mg, c'est-à-dire 0,83 g.

Les milligrammes et les dixièmes de milligramme sont déterminés sur cette balance par l'importance de l'écart de l'aiguille. Cet écart est observé à l'aide d'un appareil appelé *micromètre optique*, dispositif optique muni d'un écran lumineux sur lequel apparaît une image agrandie d'une échelle microscopique fixée sur l'aiguille de la balance. Cet écran est illuminé par un projecteur installé sur la paroi arrière de la cage, qui est automatiquement allumé (par l'intermédiaire du transformateur) quand on tourne le disque de l'arrêtoir.

La sensibilité de la balance est réglée de manière que, pour une surcharge de 10 mg sur un des plateaux, l'aiguille et son échelle microscopique dévient exactement de dix divisions du point zéro. Autrement dit, la balance est réglée de façon que, s'il n'y a pas de charge, la représentation de la division zéro de l'échelle microscopique sur l'écran coïncide avec le trait vertical qui se trouve au milieu de celui-ci

(et à partir duquel s'effectue la lecture). Donc, si 10 mg sont placés sur le plateau de droite, le trait indiqué correspondra exactement à la dixième division de l'échelle quand les oscillations de l'aiguille cesseront*. Chaque division de l'échelle, indiquée par un chiffre, correspond de cette manière à 1 mg. Etant donné que la distance entre deux divisions voisines est divisée en dix parties égales qui correspondent chacune à 0,1 mg, la lecture sur l'échelle de l'écran du micromètre optique fournit le nombre de milligrammes et de dixièmes de milligramme, c'est-à-dire les troisième et quatrième chiffres décimaux du poids à déterminer.

A partir de tout ce qui a été dit, il est clair que si on utilise la balance à amortisseurs, la pesée est considérablement accélérée et facilitée. En effet, dans ce cas il ne faut pas compter les oscillations de l'aiguille et calculer le point zéro et le point d'équilibre; les opérations faites à l'aide du cavalier afin de trouver les millièmes et les dix-millièmes de gramme, qui exigent assez de temps, deviennent aussi inutiles. Elles sont remplacées par une seule lecture sur l'échelle de l'écran du micromètre optique. De plus, grâce à l'automatisation, on trouve plus rapidement et plus simplement les deux premiers chiffres décimaux du poids à déterminer. La précision de la balance à amortisseurs est du même ordre que celle de la balance analytique ordinaire.

La rapidité de la pesée obtenue à l'aide de la balance à amortisseurs est particulièrement importante pour les laboratoires d'usines qui s'occupent du contrôle de la production et où l'exécution rapide des analyses a souvent une importance décisive.

Pratique de la pesée sur la balance à amortisseurs

1. En commençant la pesée, brancher la fiche du projecteur dans le circuit d'éclairage.
2. Régler ensuite la position du point zéro. Pour cela, sans ouvrir les portes de la cage, tourner avec précaution le disque de l'arrêtoir à fond. En opérant ainsi, l'ampoule du projecteur s'allume automatiquement, et la représentation agrandie de l'échelle microscopique fixée à l'aiguille de la balance apparaît alors sur l'écran du micromètre optique. Tant que l'aiguille oscille, l'image de l'échelle microscopique se déplace elle aussi le long de l'écran. Toutefois, grâce aux amortisseurs l'aiguille s'arrête presque tout de suite, et le déplacement mentionné cesse. Quand la balance n'est pas chargée, le zéro de l'échelle

* Avec le temps, la sensibilité de la balance se modifie quelque peu. Dans ce cas, on peut la régler à nouveau en tournant l'écrou vissé sur la tige verticale qui est fixée au milieu du fléau. Evidemment, *ce réglage ne doit en aucun cas être fait par les étudiants.*

doit coïncider exactement avec le trait vertical de l'écran. Si cette coïncidence n'existe pas, il faut l'obtenir en tournant dans un sens ou dans l'autre la tête de la vis de réglage qui se trouve à l'extérieur sur la planche inférieure de la balance, au-dessus du disque de l'arrêtoir.

3. Après avoir placé l'objet à peser sur le plateau de gauche et posé sur le plateau de droite les poids prélevés dans la boîte, trouver de la manière habituelle le nombre de grammes entiers du poids à déterminer, c'est-à-dire faire la pesée à un gramme près.

4. Ensuite, après avoir fermé la porte de la cage, procéder à la recherche des dixièmes et des centièmes de gramme. Pour cela, en tournant le disque extérieur du dispositif automatique pour placer des petits poids sur la balance, faire correspondre l'indicateur fixe avec les divers chiffres du disque en vérifiant chaque fois dans quel sens l'aiguille de la balance dévie. Comme toujours, quand on pose ou on enlève un poids quelconque, *il est indispensable de bloquer au préalable la balance à chaque rotation du disque.*

Quand le nombre de dixièmes de gramme est déterminé, procéder à la recherche des centièmes de gramme, qui se fait à l'aide du disque intérieur, tout à fait de la même manière.

5. Après avoir trouvé, comme on l'a décrit ci-dessus, le poids à déterminer avec une précision à 0,01 g près, tourner jusqu'au bout le disque de l'arrêtoir; après la fin des oscillations de la balance, procéder à la lecture de la position du trait vertical sur l'échelle de l'écran. Les grandes divisions de cette échelle qui correspondent à des milligrammes entiers sont désignées par des chiffres précédés des signes plus ou moins. Le signe plus indique qu'il faut ajouter à la valeur de la lecture effectuée la valeur des poids placés sur la balance. Au contraire, si la lecture faite sur l'échelle est du signe moins, il faut soustraire la valeur de la lecture de celle du poids.

Ainsi, si par exemple sur la balance sont placés les poids d'un total de 11,83 g, et si la lecture sur l'écran est égale à 2,7 mg, c'est-à-dire à 0,0027 g, au cas où la lecture est positive, le poids de l'objet à peser est égal à: $11{,}83 + 0{,}0027 = 11{,}8327$ g. Au contraire, dans le cas de lecture négative, ce poids serait égal à: $11{,}83 - 0{,}0027 =$ $= 11{,}8273$ g*.

Quand la pesée sera terminée, enlever de la balance l'objet à peser et les poids. Pour enlever les petits poids, faire coïncider l'indicateur fixe avec les divisions zéro des deux disques.

---

* Si la lecture dépasse 5 mg, il est rationnel d'augmenter la charge du plateau de droite de 10 mg pour obtenir un résultat plus précis, si la lecture est positive, ou de la diminuer de 10 mg, si la lecture est négative. Après cela, on effectue une nouvelle lecture pour trouver le poids de l'objet.

§ 8. Elimination de l'influence de l'inégalité des bras du fléau de la balance. Calcul du poids réel d'un corps sous le vide

La pesée directe ne donne pas encore une représentation tout à fait exacte du poids réel (plus exactement de la masse) du corps étant donné qu'il n'a pas été tenu compte des erreurs provenant de l'inégalité des bras du fléau et des pertes de poids à la suite de ce fait que les pesées sont effectuées à l'air.

Dans la majorité des opérations d'analyse ordinaires, il est possible de ne pas tenir compte de l'influence de ces erreurs vu qu'elles agissent identiquement (ou presque identiquement) aussi bien sur la prise d'essai de la substance (g) que sur la quantité du composant à déterminer (a). Par conséquent, ces erreurs n'influent pas sur le résultat définitif de l'analyse, c'est-à-dire sur la composition exprimée en p. cent du composant à déterminer. En effet, la composition en pourcentage (p) est calculée conformément à la formule:

$$p=\frac{a}{g}\cdot 100\%$$

Si par suite de l'inégalité des bras du fléau, les poids trouvés (a et g) sont, par exemple, inférieurs de 1 % à leur valeur réelle et si nous tenons compte de cette circonstance, nous aboutirons au même résultat que si nous l'avions négligée. En effet:

$$p=\frac{a+0,01a}{g+0,01g}\cdot 100=\frac{1,01a}{1,01g}\cdot 100=\frac{a}{g}\cdot 100\%$$

Toutefois, dans certains cas il est nécessaire de connaître le poids réel de la substance (ou du corps); il n'est plus possible alors de négliger l'influence des erreurs dues à l'inégalité des bras du fléau et à la pesée à l'air. Cela a lieu, par exemple, lors de la vérification des poids, quand on vérifie le volume des récipients de mesures destinés aux liquides et aux gaz (vérification qui est faite à partir du poids de l'eau contenue dans le récipient), lors de la détermination des masses atomiques des éléments, etc.

La connaissance du poids réel peut aussi parfois être indispensable lors de l'analyse. Par exemple, on calcule la teneur du salpêtre en azote en mesurant le volume du gaz NO formé lors de la réaction:

$$NaNO_3+3FeCl_2+4HCl=3FeCl_3+NaCl+2H_2O+NO\uparrow$$

Le poids de NO est calculé à partir du volume que l'on a trouvé. Par conséquent, il ne peut se produire ici de compensation des erreurs de pesée; c'est pourquoi il est indispensable de connaître le poids réel du salpêtre à analyser.

Compte tenu de tout ce qui a été exposé ci-dessus, examinons les méthodes utilisées pour éliminer les erreurs de pesée.

Pesées effectuées en tenant compte de l'inégalité des bras du fléau de la balance. Comme nous l'apprend la physique, la balance est un levier à bras égaux du 1er genre et c'est seulement avec une égalité absolument exacte des longueurs des bras du fléau que les indications de la balance peuvent être justes. Toutefois, en pratique il est impossible de créer parfaitement cette condition. Pour cette raison, il faut considérer que toute balance a des bras plus ou moins inégaux. Pour écarter l'influence de l'inégalité des bras sur les résultats de la pesée, on utilise des procédés spéciaux pour celle-ci.

Procédé de double pesée. Dans ce procédé, l'objet à peser est d'abord placé sur le plateau de gauche et les poids sur celui de droite. On obtient le poids P_1 en faisant la pesée.

Après cela, on répète la pesée en plaçant l'objet sur le plateau de droite et les poids sur celui de gauche. Si la balance avait des bras parfaitement égaux, ce poids coïnciderait avec celui trouvé lors de la première pesée. Mais par suite de l'inégalité des bras de la balance en réalité, c'est un autre poids P_2 qui est obtenu, quelque peu différent du premier.

Si l'on désigne le poids réel de l'objet par P et les longueurs des bras de droite et de gauche du fléau respectivement par l_1 et l_2, on peut écrire d'après la loi du levier:

$$l_2P = l_1P_1 \text{ (pour la première pesée)}$$
$$l_1P = l_2P_2 \text{ (— — deuxième —)}$$

En multipliant ces équations membre à membre, nous obtenons:

$$l_1 \cdot l_2 \cdot P^2 = l_1 \cdot l_2 P_1 \cdot P_2$$

d'où

$$P = \sqrt{P_1P_2}$$

De cette manière, le poids réel du corps à peser à l'air est égal à la moyenne géométrique des résultats des deux pesées. Etant donné que cette moyenne géométrique des valeurs P_1 et P_2, qui diffèrent de peu, coïncide pratiquement avec la moyenne arithmétique pouvant être calculée beaucoup plus simplement, on estime que:

$$p = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

Méthode de substitution. Dans cette méthode, après avoir placé le corps à peser sur n'importe quel plateau de la balance, on l'équilibre par une tare quelconque placée sur l'autre plateau.

L'objet à peser est ensuite enlevé de la balance et, à sa place, on met sur le même plateau autant de poids qu'il faut pour rétablir l'équilibre rompu.

Etant donné que le corps à peser et les poids sont placés sur le même plateau, c'est-à-dire que l'action s'exerce sur un seul et même bras du fléau, l'inégalité des bras de la balance ne joue aucun rôle; ainsi, le poids réel du corps à peser est trouvé immédiatement.

Méthode de Mendéléev. Le troisième procédé proposé par D. Mendéléev consiste en ceci: une charge quelconque dont le poids est proche de la charge limite de la balance est placée sur l'un des plateaux; ce poids est équilibré par des poids placés sur l'autre plateau. Ensuite, le corps à peser est placé sur le plateau où se trouvent les poids, et on enlève de ce plateau autant de poids qu'il faut pour rétablir l'équilibre rompu. La valeur des poids enlevés est évidemment égale au poids du corps à peser.

Comment ramener le poids d'un corps à sa valeur réelle sous le vide. Conformément à la loi d'Archimède, les corps à peser et les poids à l'aide desquels ceux-ci sont pesés perdent de leur poids autant que pèse l'air qu'ils déplacent. Or, étant donné que les volumes du corps à peser et les poids sont différents,

les pertes en poids doivent aussi être différentes. Cette circonstance, tout comme l'inégalité des bras de la balance, est à la base d'une erreur dans la détermination du poids du corps.

Pour trouver le poids réel du corps, il faut introduire la correction correspondant à la pesée du corps à l'air.

Il n'est pas difficile de comprendre que cette correction doit être égale à la différence des volumes du corps à peser et des poids, multipliée par la densité relative de l'air (d_{air}). Si le poids trouvé du corps à peser (et, par conséquent, celui des poids) est égal à P, et si les densités relatives du corps à peser et des poids sont respectivement d_{corps} et d_{poids}, en tenant compte de ce que le volume de tout corps est égal à son poids divisé par sa densité, on peut écrire:

$$P_0 = P + d_{air}\left(\frac{P}{d_{corps}} - \frac{P}{d_{poids}}\right) \quad (1)$$

où P_0 est le poids recherché du corps pesé sous le vide.

La valeur de d_{air}, c'est-à-dire la densité relative de l'air, dépend de la pression, de la température et de l'humidité de l'air et peut être calculée d'après une formule spéciale. Toutefois, au cours d'analyses ordinaires de tels calculs ne sont pas nécessaires. Il est possible d'admettre avec une précision suffisante pour des recherches pratiques, que $d_{air} = 0{,}0012$. La densité relative des poids en laiton est égale à 8,4 et celle des poids en aluminium à 2,6.

Examinons des exemples numériques de calculs de la valeur réelle du poids d'un corps pesé sous le vide.

Exemple 1. Ramener à sa valeur réelle sous le vide le poids du précipité de AgCl (densité relative 5,6) dont le poids dans l'air est 0,5000 g.

Solution. Compte tenu de ce que la pesée a été faite à l'aide des poids en aluminium, nous trouvons d'après la formule (1):

$$P = 0{,}5000 + 0{,}0012\left(\frac{0{,}5}{5{,}6} - \frac{0{,}5}{2{,}6}\right) = 0{,}5000 - 0{,}00012 = 0{,}49988 \text{ g}$$

Par cet exemple nous voyons que la valeur de la correction due à la pesée à l'air (qui est égale dans ce cas à 0,00012 g) se trouve en général au-delà des limites de précision de la pesée et peut être négligée.

Lors de la pesée de grandes masses, par exemple, au cours de la vérification du volume des récipients de mesure, l'erreur augmente considérablement et il est indispensable d'en tenir compte.

Exemple 2. En pesant sur une balance technique l'eau contenue dans un ballon de mesure, on obtient un poids de 250,80 g vers 20°. Ramener ce poids de l'eau à la valeur du poids obtenu à sa pesée sous le vide.

Solution. Compte tenu de ce que la pesée a été faite avec des poids en laiton et que la densité relative de l'eau à 20° est égale à 0,9982, nous avons:

$$P = 250{,}80 + 0{,}0012\left(\frac{250{,}80}{0{,}9982} - \frac{250{,}80}{8{,}4}\right) = 250{,}80 + 0{,}27 = 251{,}07 \text{ g}$$

De cette manière, le poids réel de l'eau diffère de 0,27 g de son poids apparent à l'air. Cette différence est tellement grande qu'il n'est pas possible de la négliger, malgré que la pesée est faite sur la balance technique avec une précision à 0,01 g près.

§ 9. Vérification des poids

Bien que les poids destinés aux balances analytiques soient fabriqués avec une grande précision, leur valeur en poids peut varier avec le temps. Pour cette raison, il est indispensable de les vérifier de temps à autre.

Il convient de remarquer qu'en général ce n'est pas la précision absolue, mais bien la précision relative de la valeur des poids qui présente un certain intérêt. En d'autres mots, *il faut que les valeurs de tous les poids d'un jeu déterminé se trouvent entre elles en un rapport convenable*, c'est-à-dire que le poids qui a une valeur nominale de 1 g doit exactement peser deux fois plus que le poids de 0,5 g, 5 fois plus que le poids de 0,2 g, etc.

Etant donné que dans le jeu des poids il y en a qui ont la même valeur nominale (par exemple, deux poids marqués du chiffre 2, ou trois poids marqués du chiffre 1), pour les différencier, on marque certains de ces poids d'un repère sous forme d'un ou deux points placés à côté du chiffre correspondant; quant aux autres poids, ils ne portent pas de repère. Quand on procède à la vérification des poids, il est indispensable d'éliminer l'influence de l'inégalité des bras du fléau, en utilisant par exemple le procédé de double pesée.

Il est pratique d'organiser la vérification proprement dite de la manière suivante.

On suppose (provisoirement) que la valeur du poids du cavalier est exactement 0,01 g; on la compare avec la valeur de tous les autres poids (*Tableau 1*).

Tableau 1

Résultats approximatifs de la vérification des valeurs des poids

P_1	P_2	l_1 division	l_2 division	S div./mg	P_1-P_2 mg	P g	Δ mg
Cavalier	(10 mg)					**0,01000**	0,00
10 mg	Cavalier	9,8	10,3	0,25	+0,06	0,01006	+0,06
20 mg	10 mg+cavalier	10,5	9,5	0,25	−0,12	0,01994	−0,07
20 mg	20 mg	9,8	10,3	0,25	+0,06	0,02000	−0,01
50 mg	{ 10 mg 20 mg 20˙ mg	10,1	9,9	0,25	−0,03	0,04997	−0,05
100 mg	10+20+20˙+ +50 mg	9,6	9,8	0,25	+0,03	0,10000	−0,04
200 mg	100+50+20+ +20˙+10 mg	9,2	10,0	0,25	+0,10	0,20007	−0,01
200˙ mg	200 mg	10,3	9,4	0,25	−0,11	0,19996	−0,12
500 mg	100+200+200˙ mg	9,5	10,3	0,25	+0,10	0,50013	−0,07
1 g	100+200+200˙+ +500 mg	9,2	10,7	0,25	+0,19	1,00035	−0,04
1˙ g	1 g	10,0	10,0	0,25	0,00	1,00035	−0,04
1˙˙ g	1 g	10,0	10,0	0,25	0,00	1,00035	−0,04
2 g	1+1˙ g	10,1	10,0	0,25	−0,01	2,00069	−0,09
5 g	1+1˙+1˙˙+2 g	10,2	10,4	0,25	+0,03	5,00177	−0,19
10 g	1+1˙+1˙˙+2+5 g	9,0	12,2	0,26	+0,41	**10,00392**	0,00
10˙ g	10 g	10,3	11,0	0,26	+0,09	10,00401	+0,09
20 g	10+10˙ g	9,9	12,4	0,29	+0,36	20,00829	+0,45
50 g	1+1˙+1˙˙+2+5+ +10+10˙+20 g	9,6	11,6	0,37	+0,37	50,02010	+0,50

Vérifier d'abord le poids de 10 mg (0,01 g). Pour ceci, le placer pour commencer sur le plateau de gauche, puis mettre le cavalier sur la dixième division du bras droit du fléau. Enregistrer les oscillations de l'aiguille et calculer le point d'équilibre de la balance. Supposons qu'il se trouve à 9,8 divisions (l_1). Pour exclure l'influence de l'inégalité des bras du fléau, faire passer le poids sur le plateau de droite; mettre le cavalier sur la dixième division du bras gauche du fléau; déterminer de nouveau le point d'équilibre de la balance.

Supposons que nous le trouvons à 10,3 divisions (l_2). Il est possible de démontrer que la différence de la valeur du poids vérifié (P) et du cavalier (P_2) est égale (en mg) à:

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}(l_2 - l_1)\, S$$

où S est la valeur d'une division de l'échelle. Si la sensibilité de la balance est égale par exemple à 4 divisions de 1 mg, alors il se fait que $S = {}^1/_4 = 0{,}25$ mg pour une division, et

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}(10{,}3 - 9{,}8)\, 0{,}25 = +0{,}06 \text{ mg}$$

Il en résulte que la valeur du poids de 10 mg est supérieure de 0,06 mg à celle du cavalier, $P_1 = 10{,}06$ mg $= 0{,}01006$ g.

Procéder ensuite à la vérification de l'un des poids de 20 mg (qui n'a pas de repère). Pour cela, ce poids est placé sur le plateau de gauche; sur le plateau de droite, on place le poids de 10 mg qui a déjà été vérifié et le cavalier (en plaçant ce dernier à la dixième division du bras droit du fléau).

Supposons que la position du point d'équilibre l_1 se trouve à 10,5 divisions. Après avoir changé de place les poids et le cavalier, on obtient un nouveau point d'équilibre: $l_2 = 9{,}5$ divisions. Par conséquent, la valeur du poids de 20 mg (P_3) diffère de la somme des valeurs (P_2) du poids de 10 mg et du cavalier, qui équilibrent le poids de 20 mg (P_1):

$$P_3 - P_2 = \frac{1}{2}(9{,}5 - 10{,}5)\, 0{,}25 = -0{,}12 \text{ mg}$$

Etant donné que la valeur du poids de 10 mg est de 10,06 mg, la valeur du poids à vérifier est égale à:

$$P_1 = 10 + 10{,}06 - 0{,}12 = 19{,}94 \text{ mg} = 0{,}01994 \text{ g}$$

On cherche ensuite la valeur du deuxième poids qui pèse 20 mg et qui est repéré par un point (20˙). Pour cela, on compare la valeur de ce poids avec celle du premier poids de 20 mg (qui n'a pas de point). Après avoir fait des opérations analogues à celles qui ont été exposées ci-dessus, on calcule la valeur du deuxième poids ($P = 0{,}02000$ g).

La valeur du poids de 50 mg est comparée à la somme de trois poids: 20 mg + + 20 mg + 10 mg, etc. De cette manière, on trouve la valeur P de tous les poids du jeu (voir l'avant-dernière colonne du *Tableau 1*), en partant de l'hypothèse que la valeur du poids du cavalier est exacte, c'est-à-dire qu'elle correspond exactement à 10 mg.

Toutefois, il est plus pratique de supposer que ce n'est pas la valeur du poids du cavalier qui correspond exactement au poids normal, mais la valeur d'un des poids plus importants que l'on utilise rarement, par exemple le poids de 10 ou de 50 mg, tandis que le cavalier lui est constamment utilisé et, pour cette raison, est sujet à une usure relativement rapide. Ainsi, si l'on suppose que la valeur du poids de 10 mg (que l'on a trouvée egale à 10,00392 mg) vaut exactement 10 mg, il faudra évidemment changer proportionnellement la valeur

de tous les autres poids, en les multipliant par le rapport de 10 : 10,00392. On trouve ensuite la valeur des corrections (voir la dernière colonne du *Tableau 1*), que l'on ajoute lors des pesées (en tenant compte du signe de la correction) aux valeurs nominales des poids correspondants. Ainsi, par exemple, si lors d'une pesée on a utilisé les poids de 5 g + 2 g + 1' g + 1'' g + 0,2 g + 0,02 g + + 0,02' g, la valeur totale de la correction sera égale à :

$$\Sigma\Delta = (-0{,}19 - 0{,}09 - 0{,}04 - 0{,}04 - 0{,}01 - 0{,}07 - 0{,}01) =$$
$$= -0{,}45 \text{ mg} = -0{,}00045 \text{ g}$$

Par conséquent, la valeur totale de tous les poids est égale à 9,24 — —0,00045 = 9,23955 g = 9,2395 g.

Le tableau des corrections est placé dans la boîte des poids ou fixé au mur auprès de la balance à laquelle le jeu de poids est affecté.

§ 10. Remarques générales sur le fonctionnement d'un laboratoire d'analyse quantitative

En abordant les travaux pratiques d'analyse quantitative, l'étudiant doit toujours songer à ce qu'il travaille dans un laboratoire de mesures précises où la plus petite inexactitude tolérée au cours des opérations anéantit les résultats d'une analyse pour laquelle beaucoup de travail et de temps ont été consacrés.

Pour cette raison, le respect rigoureux des règles ordinaires concernant la propreté et l'ordre du travail prend ici une importance toute particulière. Il convient de veiller soigneusement à ce que le lieu de travail soit toujours propre et sec. Il est interdit de l'encombrer d'objets sans rapport avec le travail.

Sur la table, il ne doit y avoir que l'indispensable pour réaliser l'opération en cours.

Les récipients nécessaires au dosage à déterminer doivent être préparés d'avance et soigneusement lavés*. Il faut déposer sur la table tout ce qui est nécessaire pour réaliser l'analyse de façon que si l'opérateur ou son voisin viennent à se retourner par hasard, il soit impossible d'accrocher ou de renverser quoi que ce soit.

Dans les travaux de laboratoire, il faut éviter tout mouvement brusque. Beaucoup d'analyses ne réussissent pas parce que juste avant de procéder à la dernière opération (pesée du précipité obtenu lors de l'analyse) le creuset (qui contient le précipité) vient à culbuter par suite d'un mouvement maladroit de l'opérateur, ou parce que celui-ci heurte inopinément son voisin. Dans ce cas, il faut refaire toute l'analyse à laquelle ont été consacrées parfois deux ou trois séances.

En faisant différents dosages quantitatifs, il convient de respecter soigneusement la méthode de travail pré-établie. Il faut avoir pré-

---

* Pour la préparation des récipients aux fins d'analyse, voir § 12.

sent à l'esprit que les résultats de l'analyse ne peuvent être valables que lorsque toutes les conditions, dans lesquelles la méthode d'analyse a été mise au point et vérifiée, sont rigoureusement respectées. Tout écart de ces conditions entraîne toujours des erreurs et réduit considérablement la précision de la méthode.

Il faut tout aussi observer soigneusement les règles concernant la technique des diverses opérations telles que par exemple la filtration, le lavage, le séchage et la calcination des précipités, etc. Il faut considérer que ces règles, si restreinte que paraisse leur importance, ont toutes été mises au point en s'appuyant sur l'énorme expérience acquise par plusieurs générations de savants; c'est seulement sur la base de la stricte observation de ces règles qu'il est possible d'obtenir la précision désirable au sujet des résultats de l'analyse.

Il faut que l'exécution scrupuleuse et fidèle de tous les procédés techniques de travail devienne une habitude et s'effectue sans demander une attention particulière. Mais pour obtenir cela, les premiers temps il est indispensable de surveiller avec une attention maximum chaque opération, chaque mouvement exécuté durant le travail afin de vérifier s'ils sont correctement accomplis. C'est seulement dans ces conditions que sera acquise l'accoutumance aux expériences précises; c'est là un des buts principaux du cours d'analyse quantitative: faire prendre ces habitudes.

Toutefois, cette accoutumance ne suffit pas à elle seule. Il est possible d'apprendre à exécuter fidèlement des procédés techniques d'analyse à une personne ne possédant nullement la formation chimique adéquate. Néanmoins, celle-ci sera totalement impuissante au cas où se produirait le plus petit écart par rapport au standard du travail habituel. Elle ne pourra pas, par exemple, choisir toute seule les méthodes d'investigation les plus rationnelles pour un corps donné, mettre au point des méthodes d'analyse nouvelles, interpréter correctement les résultats obtenus, etc. Tout cela exige une connaissance fondamentale de la théorie de l'analyse à l'étude de laquelle il faut accorder une attention toute particulière.

A titre de conclusion, insistons encore sur l'enregistrement des notes de laboratoire qui ont une importance toute spéciale pour les travaux de l'analyse quantitative.

Il n'est permis en aucun cas de rédiger ces notes sur des feuilles volantes ou sur des feuillets; il faut obligatoirement y destiner un cahier spécial, le journal de laboratoire. Les feuilles volantes et les feuillets où ont été notées les données chiffrées indispensables peuvent se perdre aisément. Ainsi, l'analyse elle-même, pour laquelle ont été dépensés beaucoup de travail et de temps, disparaît. Quant aux analyses ne visant pas un but d'enseignement mais celui d'industrie, la tenue d'un journal de laboratoire joue encore un autre rôle: c'est

d'après ce journal, considéré comme document de base, que seront identifiés les résultats obtenus par l'analyste (ceci se produit parfois après que beaucoup de temps s'est écoulé depuis l'analyse) dans tous les cas paraissant douteux pour une raison quelconque.

L'ordre et la disposition des notes seront établis en tenant compte des exemples concrets au cours de la description des diverses analyses. Remarquons seulement ici que ces notes doivent comporter toutes les données indispensables (résultats des pesées et mesures des volumes, calculs, etc.) et être rédigées de manière qu'il soit facile de les déchiffrer lors de la vérification des résultats obtenus par l'opérateur.

En procédant à la rédaction du journal, il faut, dans la mesure du possible, inscrire immédiatement toutes les données en évitant de les recopier en raison des erreurs pouvant se produire à cette occasion.

Une page spéciale est réservée à chaque dosage; il est même préférable d'y consacrer deux pages. Dans ce dernier cas, inscrire sur l'une d'elles les données provenant des mesures, ainsi que les autres renseignements recueillis immédiatement en exécutant l'analyse (heure des opérations, méthode utilisée, etc.) et sur l'autre page, noter tous les calculs indispensables.

Les grandeurs numériques auxquelles l'analyste a affaire se divisent en grandeurs exactes et grandeurs approchées. Les grandeurs exactes comportent:

1) les grandeurs qu'il est convenu de considérer comme des constantes, par exemple, la valence des éléments, les nombres massiques des isotopes, etc.;

2) les rapports entre unités de mesure (par exemple, 1 kg contient 1000 g);

3) le résultat du dénombrement des objets ou des opérations, par exemple, le nombre d'éléments connus et leur numéro d'ordre, le nombre des opérations réalisées, etc.

Classer parmi les grandeurs approchées les résultats obtenus grâce à n'importe quel procédé de mesure, y compris les mesures de poids. En effet, quelle que soit la précision avec laquelle nous nous efforçons de faire les pesées, le dernier chiffre du poids trouvé sera toujours incertain. Ainsi, par exemple, en pesant un creuset sur la balance technique, nous venons à déterminer un poids égal à 7,12 g; cela signifie que le poids obtenu se trouve entre les limites de 7,11 et 7,13 g. En augmentant la précision de pesée, nous ne retrouverons qu'un poids approché du creuset. Ainsi, si le même creuset pesé sur la balance analytique vient à correspondre à 7,1244 g (compte tenu de ce qui a été dit ci-dessus de la précision de la pesée sur une balance analytique), on peut conclure que le poids du creuset se trouve entre les limites de 7,1242 et 7,1246 g. Ces exemples permettent de voir que le dernier chiffre du poids obtenu est toujours incertain. La même

chose se produit également pour n'importe quelles autres mesures, par exemple, lors de la mesure des volumes des liquides et des gaz, de la détermination des masses atomiques ou moléculaires des éléments ou des combinaisons, etc.

Puisqu'il en est ainsi, *il faut inscrire tous les résultats des mesures de manière que seul le dernier chiffre soit incertain.* Il serait, par exemple, tout à fait incorrect s'il a été trouvé, lors d'une pesée du creuset sur la balance analytique, un poids exactement égal à 7,12 g, d'inscrire ce résultat tel quel. La règle susmentionnée exige que ce poids soit noté comme étant 7,1200 g. En effet, en pesant sur la balance analytique, nous pouvons garantir l'exactitude des trois premiers chiffres décimaux du nombre 7,1200. Seul le dernier chiffre de ce nombre est incertain; cela correspond précisément aux caractéristiques de la balance. Au contraire, si le même résultat avait été obtenu à la suite d'une pesée du creuset sur la balance technique dont la précision ne dépasse pas 0,01 g, il aurait fallu inscrire le poids du creuset sous forme de 7,12 g et non sous forme de 7,120 g ou de 7,1200 g.

Ainsi, le respect de la règle susmentionnée permet à l'analyste d'exprimer jusque dans l'inscription des résultats chiffrés obtenus leur degré de précision.

§ 11. Préparation de la substance à l'analyse

Avant d'aborder l'analyse, il est indispensable de préparer la substance à celle-ci. Il peut se présenter alors deux éventualités:

a) il faut déterminer la composition de la substance pure quelconque;

b) il faut trouver la composition moyenne d'une grande masse de la substance qui se présente sous forme d'un mélange naturel plus ou moins hétérogène, ou sous forme d'un produit industriel (par exemple, lors de l'analyse des minerais, laitiers, ciments, alliages, sols, engrais, etc.).

Dans le premier cas, la préparation de la substance à l'analyse consiste évidemment à éliminer toutes les impuretés possibles, c'est-à-dire à obtenir cette substance à l'état chimiquement pur. Les corps cristallins solides, auxquels on a souvent affaire lors de l'analyse, sont en général épurés par *recristallisation.*

Dans le deuxième cas, étant donné qu'il y a lieu d'obtenir à la suite de l'analyse d'une petite prise d'essai de la substance une représentation exacte de la composition de grandes masses (par exemple, de tout le lot d'un produit quelconque), le but le plus important de la préparation de la substance à l'analyse est d'aboutir à ce qui est désigné comme une *prise d'essai moyenne*, c'est-à-dire une prise effectivement caractéristique de la composition moyenne du lot analysé.

Elimination des impuretés qui souillent la substance. Le principe de la recristallisation consiste à dissoudre la substance considérée dans la plus petite quantité d'eau chaude; à filtrer la solution obtenue afin d'éliminer les impuretés insolubles; ensuite à refroidir rapidement le filtrat.

La solubilité du corps diminue en fonction du refroidissement; à la suite de cela une partie de la substance est éliminée de la solution sous forme de cristaux. D'un autre côté, les impuretés solubles dans l'eau qui sont présentes dans le corps en beaucoup moins grandes quantités, ne cristallisent pas lors du refroidissement, mais restent dans la solution mère. Après avoir séparé les cristaux de cette solution par filtration et pressage entre des feuilles de papier-filtre, la substance est obtenue à un état plus pur.

Parfois, ce résultat n'est pas atteint après une seule recristallisation; elle sera répétée alors deux ou trois fois. Il se présente toutefois des cas où même la recristallisation répétée ne donne pas de résultat parce que les impuretés en cause participent à l'édification du réseau cristallin du corps à épurer en formant avec celui-ci des cristaux mixtes*.

Au lieu de la recristallisation, on peut parfois recourir à la *sublimation*, ou *volatilisation*. Le principe de la sublimation consiste à transformer en vapeur, sans la fondre, la substance à épurer (par exemple l'iode) en la chauffant. Pendant le refroidissement d'une vapeur obtenue, les cristaux se forment à nouveau étant épurés cette fois des impuretés volatiles.

Les liquides sont épurés par *rectification* ou *distillation* en éliminant les substances solides qui y sont dissoutes; à titre d'exemple de distillation, citons le processus universellement connu de distillation de l'eau.

Les mélanges de liquides sont séparés par *distillation fractionnée*. Celle-ci fait l'objet d'un examen plus détaillé dans les manuels pratiques de chimie organique.

Prélèvement d'une prise d'essai moyenne. Cette opération a une importance toute particulière parce qu'elle influe sensiblement sur la plus ou moins grande correspondance des résultats de l'analyse à la composition réelle de la substance à analyser. Si la prise d'essai moyenne a été mal prélevée, l'analyse réalisée de la manière la plus soignée et la plus exacte perd sa valeur.

La technique de prélèvement d'une prise d'essai moyenne peut être entièrement différente d'un cas à l'autre. Il existe des instructions spéciales pour réaliser cette opération, grosse de conséquences, pour chaque type de matériau analysé; elles sont établies en tenant

* Pour plus de détails au sujet des cristaux mixtes, voir p. 124.

compte des particularités spécifiques du matériau prélevé, de sa quantité, de sa destination, etc. Les instructions correspondant à chaque cas sont énumérées dans les manuels d'analyse technique. Ici, il faut seulement mentionner le principe général qui est à la base du prélèvement de la prise d'essai moyenne.

Ce principe consiste en ce que *la prise d'essai moyenne doit être composée du plus grand nombre possible de portions de la substance prises de manière tout à fait automatique dans des emplacements différents du lot étudié.*

Pour comprendre la raison de ceci, il convient de se souvenir de ce que le matériau auquel on a affaire n'est pas homogène. Dans ses différentes parties, morceaux et particules, il peut être de composition tout à fait différente à l'intérieur des limites d'un même lot. Évidemment, plus on prend des portions d'une substance donnée, prélevées dans ses différentes parties, morceaux, etc., et plus sera grande la probabilité pour que les écarts occasionnels s'éloignant de la moyenne dans un sens ou dans l'autre compensent les uns les autres; plus aussi la composition de l'échantillon prélevé s'approchera de la composition moyenne du corps à analyser.

La *prise d'essai moyenne*, obtenue de cette manière, n'est pas encore valable pour l'analyse immédiate, étant donné qu'elle est à la fois trop grande et trop hétérogène. Pour cette raison, elle est ensuite broyée (pour augmenter l'homogénéité du corps); après quoi elle est travaillée comme il sera indiqué ultérieurement pour en réduire graduellement la quantité. Un des procédés utilisés le plus souvent s'appelle *inquartation*. Elle consiste en ceci : les morceaux de la prise d'essai primaire, prélevés par le procédé décrit plus haut, sont d'abord broyés jusqu'à ce qu'ils atteignent à peu près la grosseur d'une noix; ils sont ensuite mélangés et disposés suivant une couche régulière de manière à former un carré. Ce dernier est divisé par ses diagonales en quatre triangles. Rejeter ensuite le contenu de deux triangles opposés et réunir les deux autres, après quoi le reste est soumis à un broyage ultérieur.

Le matériau considérablement plus homogène obtenu ainsi est à nouveau soumis à l'inquartation et au broyage jusqu'à ce qu'il ne reste que près de 25 g (parfois un peu plus) de la substance. Il est ensuite broyé avec un soin particulier et placé dans une boîte fermée par un bouchon à l'émeri. Des prises d'essai pour analyse sont ultérieurement prélevées sur le matériau très homogène obtenu de cette manière.

Dans certains cas, il peut se produire pendant le broyage une modification de la substance à déterminer : elle peut s'oxyder ou perdre partiellement l'eau de cristallisation. Pour éviter ceci, il est recommandé d'exécuter le broyage très rapidement; il s'effectue parfois sous une couche de liquide qui le protège de l'action de l'air.

§ 12. Ustensiles de laboratoire et leur préparation à l'analyse

Les ustensiles en verre ont la plus grande importance dans les travaux d'analyse chimique. Des ustensiles et des instruments en porcelaine, quartz, platine, argent, etc., sont également utilisés.

Verre. Le verre peut être de composition diverse. Toutes les sortes de verre ne conviennent pas aux travaux chimiques. La meilleure espèce est le verre réfractaire (appelé « pyrex ») qui se distingue par un coefficient de dilatation relativement réduit, par une haute température de ramollissement et une grande stabilité chimique. Bien que les verres réfractaires et les autres catégories de verres stables résistent mieux à l'action destructrice des diverses solutions que le verre ordinaire, toutefois l'eau et les solutions, surtout chaudes, agissent sur les verres de cette sorte.

Ce sont les solutions alcalines qui détruisent le plus le verre; les solutions acides (sauf celles qui contiennent de HF) agissent même plus faiblement que l'eau pure.

Pour tout objet en verre soumis à la chaleur, il est nécessaire d'éviter un changement thermique brusque, ainsi qu'un échauffement irrégulièrement réparti entre ses diverses parties*. Les ustensiles en verre ne doivent être chauffés qu'à travers une grille en amiante et jamais directement sur la flamme.

Porcelaine. Les ustensiles en porcelaine (creusets, capsules, gobelets, béchers, etc.) supportent une température relativement élevée. La porcelaine résiste à l'action des bases et des autres réactifs. Toutefois, quand on fait fondre les corps qui contiennent des bases ou des carbonates, les creusets (ou les capsules) en porcelaine sont partiellement détériorés, et les produits de cette destruction pénètrent par la suite dans la solution à analyser.

Au cours des travaux de laboratoire, ce sont le plus souvent des creusets en porcelaine qu'on utilise pour la calcination des précipités. Ils satisfont dans une mesure suffisante aux exigences des analyses de précision moyenne. Pour les analyses plus précises, il est indispensable d'utiliser des creusets en platine.

Quartz. Les ustensiles en quartz fondu sont employés dans beaucoup de cas au lieu de ceux en verre. Ils sont extrêmement resistants aux variations brusques de température; le quartz fond à haute température (vers 1700°). Les alcalis caustiques et même les carbonates

* La plus ou moins grande sensibilité aux variations brusques de température dépend de la sorte de verre employée. Ainsi, les verres de marque B-2 et nº 846, qui servent à la fabrication de la plupart des ustensiles, supportent un refroidissement rapide passant de 120-140° à la température ordinaire. Le verre «pyrex» ne se fend pas même en présence de refroidissement brusque de 220-240° à la température ordinaire.

des métaux alcalins attaquent le verre en quartz; par contre, les acides n'agissent pas sur lui (sauf HF et dans une certaine mesure H_3PO_4).

Il existe deux espèces d'ustensiles en quartz fondu: transparents comme le verre et semi-transparents.

Platine. En raison de sa très faible activité chimique et de sa température de fusion élevée (1770°), le platine est un matériau précieux pour la fabrication de divers instruments et ustensiles chimiques (creusets, capsules, électrodes pour les dosages électrolytiques, etc.). Toutefois, malgré la grande stabilité du platine, le chlore, le brome, l'eau régale (mélange de HNO_3 et de HCl concentrés), les alcalis caustiques attaquent ce métal. Le platine fournit des alliages avec le plomb, l'antimoine, l'arsenic, l'étain, l'argent, le bismuth, l'or, etc. Il ne faut pas chauffer dans des récipients en platine les combinaisons des éléments susmentionnés.

Le platine se combine avec le carbone, le silicium, le phosphore; par là, ce métal devient fragile et se brise rapidement. Aussi, *il est interdit de chauffer les récipients en platine sur la flamme éclairante (fuligineuse) du bec Bunsen*; il faut s'organiser pour chauffer de manière que le cône intérieur bleu de la flamme qui contient les hydrocarbures n'entre pas en contact avec le fond du récipient (creuset, capsule, etc.). Lors de la calcination des précipités dans les creusets en platine, ces récipients seront manipulés avec des pinces aux bouts en nickel ou en platine; le récipient sera placé sur un triangle en fil métallique protégé par des tubes en porcelaine qui évitent au platine le contact avec le métal du fil.

L'utilisation des ustensiles en platine est fortement limitée par son prix très élevé.

Polyéthylène. Actuellement, dans les laboratoires, on se sert de récipients en polyéthylène. Leur avantage principal, c'est leur stabilité envers les réactifs, y compris HF.

Propreté des ustensiles. Avant de commencer le travail, prendre connaissance, par la description du manuel, de la nature et de la quantité des ustensiles qui sont nécessaires pour la détermination à faire. Ensuite laver soigneusement les ustensiles.

La propreté des ustensiles a une grande importance pour l'analyse quantitative. Les récipients peuvent être considérés comme propres si l'examen le plus scrupuleux n'y relève pas la moindre souillure et l'eau s'écoulant le long des parois ne laisse nulle part de gouttelettes. L'apparition de celles-ci est due à ce que la surface du verre est souillée par des matières grasses dont la présence est tout à fait indésirable parce que les précipités qui se forment pendant une réaction s'attachent très fortement à la couche de graisse, ce qui rend très difficile le transfert du précipité sur le filtre. La souillure par les graisses des récipients et des appareils qui servent à la

mesure exacte des volumes est particulièrement nuisible: en effet, lors du transvasement des liquides, une partie de ceux-ci reste sur les parois sous forme de gouttelettes, et la mesure du volume devient imprécise.

Les récipients en verre sont lavés de la manière suivante. Commencer par verser de l'eau chaude dans le récipient à laver et le frotter soigneusement à l'intérieur et à l'extérieur avec des brosses spéciales (goupillons) adaptées à chaque type de récipient. Cette opération est répétée (l'eau est remplacée par une solution de savon ou d'hydrogénocarbonate de sodium); le récipient est ensuite soigneusement lavé avec l'eau du robinet. Si, de cette manière, on ne parvient pas à bien laver le récipient et s'il reste des gouttes sur ses parois intérieures, il faut le laver avec ce qu'on appelle « mélange sulfochromique », c'est-à-dire avec un mélange de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ et d'acide sulfurique concentré*. Après avoir versé le mélange sulfochromique dans le récipient à nettoyer, bien en humecter les parois intérieures. Ensuite, il faut reverser le mélange sulfochromique dans le récipient qui le contenait. Ce mélange peut être utilisé plusieurs fois.

En se servant du mélange sulfochromique, il faut observer la plus grande prudence étant donné que ce produit peut occasionner des brûlures, ainsi que brûler les vêtements. Si du mélange sulfochromique tombe sur les mains ou le visage, il faut laver tout de suite l'endroit atteint, d'abord avec une grande quantité d'eau et ensuite avec une solution de $NaHCO_3$.

A la place du mélange sulfochromique, il est possible d'utiliser aussi, pour laver les récipients, un mélange de volumes égaux d'une solution 0,1 de $KMnO_4$ et d'acide sulfurique concentré. Employer aussi une solution alcaline de $KMnO_4$, des solutions alcooliques de KOH ou de NaOH, etc. Pour éliminer la graisse, le mieux est d'employer des solutions d'alcalis caustiques.

Une fois terminé le traitement par le mélange sulfochromique (ou par les autres réactifs cités ci-dessus), il faut soigneusement laver à l'eau du robinet le récipient à nettoyer, et rincer enfin l'intérieur avec une petite quantité (5 à 10 ml) d'eau distillée. Il ne faut pas essuyer intérieurement le récipient nettoyé avec une serviette parce qu'ainsi il serait inévitablement souillé de nouveau. En général, n'essuyer les récipients chimiques qu'à l'extérieur. Si ceux-ci doivent être également séchés à l'intérieur, ils sont placés dans une étuve spéciale chauffée par le bec Bunsen ou par le courant électrique. Toutefois, dans la plupart des cas, ceci n'est pas nécessaire.

---

* Pour préparer le mélange sulfochromique, dissoudre 5-6 g de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans 100 ml d'eau et verser *avec précaution* 100 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré dans la solution obtenue (*et non le contraire* !).

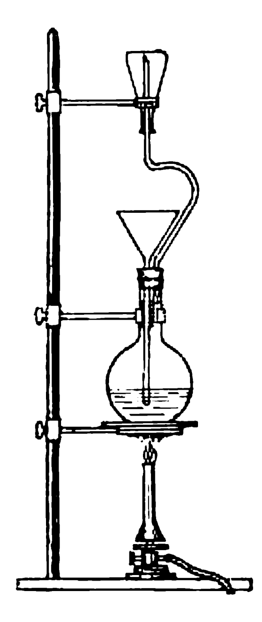


Fig. 11. Vaporisage des récipients en verre

Parfois, en particulier quand il s'agit du nettoyage des récipients de mesure, outre les procédés décrits ci-dessus, il y a lieu de recourir au *vaporisage*. Pour cela, placer le récipient à nettoyer sur le tuyau de l'appareil indiqué à la fig. 11. Ce tuyau est traversé par un jet de vapeur provenant d'un matras où se trouve de l'eau chauffée jusqu'à ébullition, qui passe dans le récipient. L'eau condensée sur les parois retourne par un entonnoir dans le matras. Le vaporisage doit durer jusqu'à ce qu'on n'observe plus de gouttes sur les parois du récipient à nettoyer. Cette opération permet d'obtenir non seulement un nettoyage impeccable, mais aussi d'éliminer du verre les composants alcalins solubles, ce qui est parfois indispensable.

Les creusets en porcelaine dans lesquels sont calcinés les précipités se nettoient au moyen d'une solution chaude d'acide chlorhydrique dissous dans l'eau (dans la proportion 1 : 1); ce nettoyage se poursuit au mélange sulfochromique et à l'eau. Souvent, pendant cette opération, il est impossible d'éliminer complètement les précipités (par exemple Fe_2O_3, CuO) qui colorent le creuset, car ils se trouvent fondus avec la surface vernie de la porcelaine. Ces creusets peuvent être utilisés pour les travaux d'analyse.

§ 13. Erreurs possibles dans l'analyse quantitative

Quel que soit le soin apporté à faire tel ou tel dosage quantitatif, le résultat diffère toujours quelque peu de la composition réelle du corps, c'est-à-dire qu'il contient une certaine erreur.

Les erreurs d'analyse se divisent d'après leurs caractères en : a) erreurs systématiques; b) erreurs dues au hasard; c) erreurs dues à la négligence.

Erreurs systématiques. On appelle erreurs systématiques des erreurs de signe constant ou celles qui sont dues à des causes déterminées. D'une part, elles peuvent augmenter le résultat du dosage quantitatif et, d'autre part, le diminuer sensiblement. Il est possible de prévoir et d'éliminer les erreurs systématiques et aussi d'y apporter les corrections correspondantes. Citons les catégories suivantes d'erreurs systématiques.

Erreurs de méthode. Elles sont dues à des particularités de la méthode d'analyse utilisée. Elles peuvent se produire, par exemple : si la réaction sur laquelle est basée la détermination n'est pas tout à fait complète au point de vue du dosage quantitatif; si le précipité obtenu est partiellement soluble; s'il peut avoir lieu une coprécipitation de diverses impuretés étrangères; si, éventuellement, le précipité se décompose ou se volatilise partiellement lors de la calcination; si le précipité calciné devient hygroscopique; s'il se produit en même temps que la réaction principale des réactions secondaires quelconques qui peuvent fausser les résultats des mesures volumétriques. Ces erreurs dépendent aussi des propriétés de l'indicateur utilisé pour le titrage, etc.

Les erreurs de méthode constituent la cause la plus sérieuse faussant les résultats des dosages quantitatifs.

Erreurs liées à l'utilisation des appareils et des réactifs appropriés. Parmi ces erreurs on peut ranger, par exemple : celles qui sont liées à l'inégalité des bras du fléau ou au manque de précision de la balance; celles qui sont dues à l'utilisation de poids non étalonnés ou de récipients non vérifiés lors de la mesure exacte des volumes; celles qui résultent de la souillure de la solution par des impuretés. Font partie de la même catégorie les erreurs dues à la présence de produits provenant de la destruction du verre ou de la porcelaine avec lesquels ont été fabriqués les récipients destinés à l'analyse; les erreurs dues à la présence dans les réactifs employés d'un élément à rechercher, ou encore de corps gênant le dosage; les erreurs qui proviennent de l'utilisation lors du titrage de solutions étalons avec un titre mal déterminé, etc.

Erreurs d'opérations. Elles peuvent se produire à la suite d'un travail fait avec trop peu de soin ou incorrectement. A titre d'exemple de ces erreurs, il y a lieu d'indiquer : un lavage insuffisant des précipités, qui aboutit à leur augmentation en poids (en faussant par là les résultats d'analyse) ou au contraire un lavage excessif qui aboutit à des pertes systématiques.

Les erreurs systématiques peuvent également résulter d'une calcination insuffisamment prolongée des précipités ou bien de celle d'une durée trop grande; du transfert peu soigné des précipités du bécher jusqu'au creuset; de la manière par laquelle on fait s'écouler les solutions d'une pipette, etc. Les erreurs d'opérations peuvent être facilement révélées et éliminées.

Erreurs individuelles. Ces erreurs dépendent des particularités individuelles de l'analyste lui-même, de son incapacité à percevoir le moment même du changement de coloration lors du titrage, etc. Il faut classer également parmi les erreurs individuelles celles que l'on appelle erreurs psychologiques. Il s'agit d'un certain parti pris qui se révèle parfois chez les étudiants. Ainsi, par exemple, pendant

les pesées ou les titrages répétés, entre deux divisions voisines de la balance ou de la burette* l'étudiant s'efforce souvent de choisir non pas la division qui est la plus proche du poids (ou du volume) à déterminer, mais celle qui coïncide le plus avec les résultats des déterminations précédentes ou même avec les données trouvées par ses camarades, ce qui non seulement diminue la précision des résultats de l'analyse mais encore peut les rendre absolument inacceptables. Aussi faut-il s'imposer comme règle d'être le plus objectif possible et de n'admettre aucun parti pris en évaluant les résultats d'une expérience.

Erreurs dues au hasard. Ce terme désigne les erreurs indéterminées en valeur et en signe, qui ont lieu sans qu'il soit possible d'observer quelque régularité dans leur apparition.

Les erreurs dues au hasard peuvent apparaître lorsqu'on effectue n'importe quelle mesure, ainsi qu'au cours de n'importe quelle détermination analytique, malgré tout le soin qu'on porte à son exécution. Leur présence se manifeste quand on opère par la même méthode les dosages répétés d'un élément quelconque d'après la prise d'essai donnée. Ces dosages donnent en règle générale des résultats qui diffèrent quelque peu entre eux.

Contrairement aux erreurs systématiques, les erreurs dues au hasard ne peuvent être éliminées ou exclues en y apportant certaines corrections. Toutefois, elles peuvent être considérablement réduites par l'accroissement de soin mis à l'accomplissement du travail, ainsi que par l'augmentation du nombre des dosages parallèles (voir ci-dessous). Il est possible de constater théoriquement l'influence des erreurs dues au hasard en calculant les résultats obtenus après une série de dosages parallèles et en appliquant les méthodes de statistique mathématique (§ 14).

Erreurs dues à la négligence. Ce terme qualifie les erreurs grossières déformant considérablement les résultats de l'analyse. C'est dans cette catégorie qu'il faut ranger, par exemple, les erreurs résultant d'un calcul incorrect de poids ou d'une lecture erronée d'après l'échelle de la balance lors de la pesée, d'une lecture inexacte d'après l'échelle de la burette pendant le titrage, du fait d'avoir renversé une partie de la solution ou d'avoir répandu une partie du précipité pendant une détermination, etc. Le résultat du dosage devient inexact à cause de négligence, aussi on n'en tient pas compte lors des calculs du résultat moyen d'une série de déterminations parallèles.

Exactitude et précision des résultats de l'analyse. L'existence des erreurs systématiques détermine l'*exactitude* plus ou moins grande des résultats de l'analyse; cette dernière est considérée comme d'autant

* On appelle burette (fig. 30) le récipient de mesure pour liquides, utilisé pour le titrage.

plus exacte que la valeur des erreurs systématiques ayant pu se produire pendant le dosage est moins grande. D'autre part, la valeur des erreurs dues au hasard, survenues pendant les déterminations définit la précision des résultats de l'analyse. Par conséquent, l'analyse est considérée d'autant plus précise que les résultats des déterminations parallèles diffèrent moins entre eux.

Il n'est pas difficile de comprendre qu'une bonne précision de l'analyse ne peut servir de preuve pour son exactitude. Pour nous en convaincre, examinons l'exemple suivant: supposons que dans une série de titrages répétés de volumes égaux d'une solution alcaline étudiée par une solution d'acide chlorhydrique, les volumes d'acide soient très rapprochés entre eux; cela indique que la précision de l'analyse est bonne. Pourtant, pour obtenir un résultat définitif, il est indispensable de calculer, à partir de l'équation de réaction, d'après le volume de HCl utilisé et la concentration de cet acide, la quantité d'alcali que l'on cherche à déterminer. Si la concentration de la solution de HCl a été mal déterminée, cette erreur influera en tant qu'erreur constante et systématique sur tous les résultats des différents dosages, et, malgré leur ressemblance apparente, les résultats obtenus seront absolument incorrects.

Ainsi, il est possible de juger de l'*exactitude du résultat d'une analyse d'après sa précision uniquement à condition qu'il n'y ait pas d'erreurs systématiques*. Mais, sans surestimer l'importance de la précision, il convient néanmoins de ne pas oublier qu'une bonne précision témoigne de l'absence d'erreurs importantes dues au hasard. De telles erreurs (ou même de telles bévues) peuvent se produire avec l'analyste le plus expérimenté et le plus consciencieux. Pour cette raison, *en règle générale chaque détermination doit être exécutée au moins deux fois à partir de deux prises d'essai de la substance* (*déterminations parallèles*). L'analyse est considérée comme satisfaisante à condition qu'il y ait une bonne correspondance entre les résultats des différentes déterminations. On prend la moyenne arithmétique de ces données, moyenne adoptée en tant que résultat définitif de l'analyse.

La théorie mathématique des erreurs démontre que l'erreur commise sur la moyenne arithmétique de n déterminations est $\sqrt{n}$ fois plus faible que l'erreur pouvant se produire sur une détermination unique. Toutefois cela n'est vrai qu'à condition que les erreurs soient dues au hasard; en raison de ceci, les valeurs de ces erreurs varient de part et d'autre de la valeur à mesurer, c'est-à-dire que les valeurs trouvées sont plus ou moins importantes que cette dernière.

Or, au cours de l'analyse il arrive que les erreurs indiquées sont d'un seul signe. Ainsi, par exemple, les résultats des pesées d'un corps hygroscopique quelconque sont toujours supérieurs et non inférieurs au poids réel. Il est aisé de comprendre que la moyenne arithmétique s'écartera plus du poids réel du corps que le plus petit des poids obtenus.

Il est évident que les erreurs considérées ici ne sont pas réellement dues au hasard, mais qu'elles ont un caractère systématique.

Malgré ce qui a été dit ci-dessus sur l'importance des déterminations répétées, on se limite parfois lors de l'étude de l'analyse quantitative (afin d'économiser le temps) à une détermination unique en se servant des corps recristallisés, chimiquement purs, dont il sera facile de calculer la teneur en l'élément à rechercher en partant de leurs formules chimiques.

Il est possible d'exprimer de différentes manières les erreurs des déterminations quantitatives, comme cela se fait pour n'importe quelles autres mesures. D'après leur méthode d'expression, les erreurs se divisent en erreurs absolues et erreurs relatives.

Dans la plupart des cas, c'est l'erreur relative, et non l'erreur absolue, qui présente le plus grand intérêt.

Erreur absolue. L'écart entre les résultats obtenus et le résultat réel (ou le plus vraisemblable) de la valeur à déterminer, exprimé en unités absolues, s'appelle *erreur absolue*. Supposons, par exemple, qu'on a trouvé 14,70 % d'eau de cristallisation dans du chlorure de baryum cristallisé. Il est facile de calculer à partir de la formule $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ qu'en réalité le chlorure de baryum doit contenir 14,75 % d'eau de cristallisation. Par conséquent, l'erreur absolue de la détermination (D) est égale à:

$$D = 14{,}70 - 14{,}75 = -0{,}05\ \%$$

Erreur relative. Le rapport de la valeur de l'erreur absolue à la quantité à déterminer s'appelle *erreur relative*. On l'exprime le plus souvent en p. cent (en multipliant le rapport indiqué par 100). Ainsi, dans l'exemple étudié, l'erreur relative (D) est égale à:

$$D_0 = \frac{-0{,}05}{14{,}75} \cdot 100 = -0{,}34\ \%$$

Il est évident que pour une même valeur de l'erreur absolue, l'erreur relative sera d'autant plus faible que la quantité à déterminer sera plus grande. Ainsi, si nous avions commis la même erreur absolue ($\pm 0{,}05$ %) lors de la détermination du baryum dans $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (étant donné que sa teneur est égale à 56,20 %), l'erreur relative dans ce cas serait:

$$D_0 = \frac{\pm 0{,}05}{56{,}20} \cdot 100 = \pm 0{,}09\ \%$$

Si la valeur réelle de la quantité à déterminer est inconnue, on prend à la place de cette valeur la moyenne arithmétique (M) des résultats des déterminations effectuées, et l'on compare avec cette moyenne chacun des résultats (x). Les valeurs obtenues ($d = x - M$) s'appellent *écarts des différents résultats par rapport à la valeur moyenne*. D'après ces écarts, il devient possible (ainsi que cela sera expliqué en détail

au § 14) de juger de la précision des résultats de l'analyse. Les écarts, par rapport à la valeur moyenne, peuvent être exprimés soit en unités absolues, soit en unités relatives, on prend 100 % comme valeur correspondant à la valeur moyenne.

Influence des erreurs des diverses mesures sur le résultat de l'analyse. Lors des déterminations quantitatives, il faut effectuer quelques mesures séparément, par exemple le prélèvement de la prise d'essai et la détermination du poids du précipité obtenu (ou la détermination du volume du réactif utilisé pour effectuer la réaction au cours des déterminations volumétriques), etc. Lors du calcul du résultat de l'analyse, les erreurs des différentes mesures se combinent d'une manière ou d'une autre et sont à la base de l'erreur de l'analyse tout entière. La manière proprement dite d'après laquelle les erreurs des différentes mesures se combinent dépend des opérations mathématiques auxquelles sont soumises les valeurs correspondantes lors du calcul du résultat de l'analyse.

Les formules citées ci-dessous illustrent les règles d'après lesquelles les erreurs se combinent dans les différents cas:

$$r = n \cdot x \cdot y \qquad \Delta r = \Delta x + \Delta y \qquad \text{(a)}$$

$$r = n\,(x : y) \qquad \Delta r = \Delta x - \Delta y \qquad \text{(b)}$$

$$r = n\,(x \pm y) \qquad \Delta r = n\left(\frac{x}{r}\,\Delta x \pm \frac{y}{r}\,\Delta y\right) \qquad \text{(c)}$$

$$r = n \cdot x^a \cdot y^b \qquad \Delta r = a\Delta x + b\Delta y \qquad \text{(d)}$$

où Δx et Δy sont les erreurs relatives que comportent diverses mesures des valeurs de x et y;

Δr est l'erreur relative du résultat du calcul (r);

n est le facteur pratiquement libre de toute erreur (les masses atomiques et moléculaires, dont l'erreur est négligeable par rapport aux autres erreurs, en sont un exemple).

Examinons un cas qui illustre l'application des formules citées. Supposons qu'une prise d'essai de 0,5000 g d'une substance quelconque a été dissoute dans l'eau et que le volume de la solution obtenue a été porté à 250 ml. Soit à calculer la concentration (C) du corps en question dans la solution. Elle est évidemment égale à:

$$C = \frac{g}{V} = \frac{0,5}{250,0} = 0,002 \text{ g/ml}$$

où g est la valeur de la prise d'essai exprimée en grammes;

V est le volume de la solution exprimé en millilitres.

Calculons avec quelle précision cette concentration est déterminée, si la pesée a été effectuée sur une balance analytique avec précision de $\pm 0,0002$ g et si la mesure du volume comporte une erreur de $+0,5$ ml. L'erreur relative de la pesée dans le cas donné est égale à:

$$\Delta g = \frac{\pm 0,0002 \cdot 100}{0,5} = \pm 0,04\ \%$$

L'erreur relative dans la mesure du volume s'élève à:

$$\Delta V = \frac{+0,5 \cdot 100}{250,0} = +0,2\ \%$$

D'où, en appliquant la formule (b), nous obtenons:

$$\Delta C = \Delta g - \Delta V = \pm 0{,}04 - (+0{,}20)$$

Par conséquent, l'erreur relative, commise pendant la préparation d'une solution de concentration déterminée à l'avance (0,002000 g/ml), varie dans des limites comprises entre 0,16 % et 0,24 % (suivant le signe de l'erreur de pesée Δg, faite au cours du prélèvement de la prise d'essai).

Compensation des erreurs. Il résulte de la formule (b) que si, lors du calcul des résultats de l'analyse, il faut diviser l'une des valeurs mesurée par une autre valeur mesurée, les *erreurs des différentes mesures peuvent être compensées partiellement ou totalement*. Cette compensation des erreurs est tout à fait favorable, aussi faut-il s'efforcer de réaliser les déterminations de manière que cette compensation ait lieu. C'est précisément pour cela qu'il est indispensable de faire toutes les pesées sur la même balance analytique avec le même jeu de poids. En calculant les résultats de l'analyse, il faudra diviser la valeur de l'élément à déterminer, trouvée d'après le poids du précipité, par la valeur de la prise d'essai prélevée. Lors de cette division, il se produira une compensation des erreurs de la pesée d'autant plus grande que ces pesées auront été faites dans des conditions rendues identiques. Ci-dessus il a été dit aussi que c'est précisément par suite de la compensation des erreurs (pesées effectuées sur la même balance) qu'il est possible dans beaucoup de cas de ne pas tenir compte de l'inégalité des bras du fléau et aussi de ne pas introduire de corrections au sujet de la pesée à l'air.

§ 14. Etude des données de l'analyse

Comme cela a été indiqué (§ 13), pour diminuer l'influence des erreurs dues au hasard sur le résultat de l'analyse, on fait en général non pas un mais deux ou plusieurs dosages de l'élément recherché dans la substance considérée. En règle générale, aucune de ces déterminations ne permet d'obtenir la valeur réelle de la quantité à trouver étant donné qu'elles comportent toutes des erreurs. Pour cette raison, le *but de l'analyse est de trouver la valeur la plus probable de la quantité à déterminer et d'apprécier le degré de précision du résultat obtenu.*

En l'absence d'erreurs systématiques, il se produit une répartition dite normale (d'après la loi de Gauss) des erreurs dues au hasard (fig. 12). En dressant le graphique, les valeurs de la quantité à déterminer (x) sont portées sur l'axe des abscisses et sur celui des ordonnées les probabilités de les obtenir lors de l'analyse*. Il résulte de la courbe représentée sur la fig. 12

* En mathématiques, la probabilité d'un événement quelconque désigne le rapport du nombre de cas où cet événement a eu lieu au nombre total des cas observés. Ainsi, si sur 20 déterminations effectuées, un résultat considéré (par exemple $x = 1{,}50\%$) a été observé dans quatre cas, la probabilité d'obtenir ce résultat est égale à $\alpha = 4 : 20 = 0{,}2$ (ou 20 %). La probabilité $\alpha = 1$ correspond à la certitude absolue, et la probabilité $\alpha = 0$ indique l'impossibilité de l'événement considéré.

que: a) la valeur la plus probable de la quantité à déterminer est la moyenne arithmétique M de toutes les opérations effectuées; b) les écarts de signe plus et les écarts de signe moins par rapport à la moyenne arithmétique sont de même probabilité; c) les petits écarts sont plus probables que les grands.

La valeur de l'écart moyen et celle de l'écart quadratique moyen d'un résultat unique ont une grande importance quand il s'agit de juger de la précision de la détermination. L'écart moyen (d_{moyen}) est la moyenne arithmétique

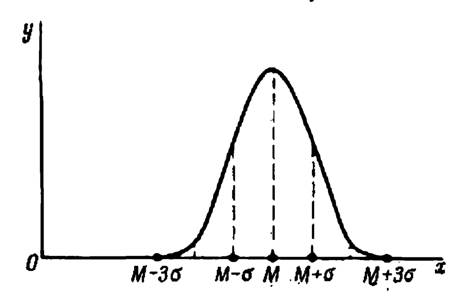


Fig. 12. Répartition normale (d'après la loi de Gauss) des erreurs dues au hasard

des différents écarts par rapport à la valeur moyenne (en ne tenant pas compte du signe de ces écarts). Par conséquent, si les valeurs absolues des différents écarts sont désignées par $[d_1]$, $[d_2]$, . . ., $[d_n]$ et si n est le nombre des déterminations, l'écart moyen est égal à:

$$d_{\text{moyen}} = \frac{[d_1] + [d_2] + \cdots + [d_n]}{n} = \frac{\Sigma\,[d]}{n} \qquad (1)$$

Plus la valeur d_{moyen} est petite, plus la détermination réalisée est précise et moins le résultat est faussé par des erreurs *dues au hasard*. Dans la théorie mathématique des erreurs il est prouvé toutefois qu'une représentation plus exacte de la valeur des erreurs dues au hasard s'obtient lorsqu'on utilise au lieu de d_{moyen} l'*écart quadratique moyen* σ qui est calculé d'après la formule*:

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} \qquad (2)$$

En utilisant cette valeur, il est possible de calculer l'erreur d'analyse due au hasard, qui est la plus probable. Examinons le calcul, ci-dessus présenté, d'après un cas concret. En déterminant la teneur en chrome d'un échantillon étalon d'acier n° 146 par le procédé au persulfate, on a obtenu les résultats cités au *Tableau 2*.

Lors de l'étude mathématique de ces résultats, on trouve d'abord la moyenne arithmétique (M) et les écarts des différents résultats par rapport au résultat moyen, ainsi que l'écart moyen d_{moyen}. On calcule ensuite les carrés de différents écarts et leur somme (Σd^2). En appliquant cette valeur, ainsi que la valeur n, à l'équation (2), nous obtenons:

$$\sigma = \sqrt{\frac{0{,}0019}{4}} = \pm\,0{,}022\%$$

* Pour un grand nombre de déterminations, la quantité $n-1$ est pratiquement égale à n.

Tableau 2

Teneur en chrome d'un échantillon étalon d'acier n° 146

n° de détermination	Teneur en chrome, % (x)	Moyenne arithmétique (M)	Ecart de la valeur moyenne ($d=x-M$)	Carrés des écarts de la valeur moyenne (d^2)
1	1,12		1,12−1,13=−0,01	$0{,}01^2=0{,}0001$
2	1,15		1,15−1,13=+0,02	$0{,}02^2=0{,}0004$
3	1,11	5,66 : 5=1,13%	1,11−1,13=−0,02	$0{,}02^2=0{,}0004$
4	1,16		1,16−1,13=+0,03	$0{,}03^2=0{,}0009$
5	1,12		1,12−1,13=−0,01	$0{,}01^2=0{,}0001$
	$\Sigma x=5{,}66$		$d_{\text{moyen}}=$ 0,018%	$\Sigma d^2=0{,}0019$

Il faut remarquer qu'il est possible de calculer la valeur σ avec une précision suffisante pour des applications pratiques d'après la formule:

$$\sigma \approx \pm 1{,}25 \cdot d_{\text{moyen}} \quad (3)$$

Ainsi, dans le cas considéré:

$$\sigma = \pm 1{,}25 \cdot 0{,}018 = \pm 0{,}022\%$$

La théorie des erreurs démontre qu'en présence d'un grand nombre d'expériences, on peut avec une probabilité ou, comme on dit, avec un *degré de certitude* de $\alpha = 0{,}997$, affirmer que l'erreur due au hasard ne sortira pas des limites de $\pm 3\ \sigma$, c'est-à-dire de $\pm 0{,}066$ %. Autrement dit, en présence d'une très grande quantité de déterminations, un résultat situé en dehors des limites fixées entre 1,13 — 0,066 % et 1,13 + 0,066 % (c'est-à-dire 1,064 et 1,196 %) ne pourra se présenter qu'à trois reprises pour chaque millier de déterminations.

Si le degré de certitude (α) admis peut être moindre, la limite des variations possibles de la valeur x sera plus étroite, à savoir:

pour $\alpha=0{,}95$ $x=M\pm 2\sigma$ (c'est-à-dire de 1,086% à 1,174%)
— $\alpha=0{,}68$ $x=M\pm \sigma$ (— — — 1,108% — 1,152%)
— $\alpha=0{,}50$ $x=M\pm \frac{2}{3}\sigma$ (— — — 1,115% — 1,145%)

Ainsi, en pratique toutes les variations dues au hasard de la valeur à déterminer sont comprises à l'intérieur des limites de $x = M \pm 3\,\sigma$. En raison de ceci, il faut considérer les erreurs dépassant $3\,\sigma$ comme dues à une maladresse.

Les conclusions susmentionnées, basées sur la théorie classique des erreurs, ne sont justes que dans les cas où le nombre de déterminations est très grand. En pratique, lors de l'analyse on a affaire toujours au nombre relativement réduit de déterminations, ce qui fait que cette théorie n'y est pas applicable. Aussi, pour tenir compte de l'influence des erreurs dues au hasard sur le résultat de l'analyse, il faut se servir des méthodes de statistique mathématique les plus récentes, mises au point pour le nombre restreint de déterminations. Dans ce cas, tout comme pour la théorie classique, la valeur de l'erreur est proportionnelle à l'écart quadratique moyen σ. Celui-ci doit être d'abord multiplié par un certain facteur t_α qui dépend non seulement du degré de certitude

α mais aussi du nombre de déterminations n, puis être divisé par $\sqrt{n}$. De cette manière, l'erreur probable due au hasard en matière d'analyse est alors égale à:

$$\Sigma = \pm \frac{t_\alpha \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \tag{4}$$

Les limites, à l'intérieur desquelles la valeur x à déterminer peut se trouver (« limites de confiance »), sont définies par la formule:

$$x = M \pm \Sigma = M \pm \frac{t_\alpha \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \tag{5}$$

Les valeurs t_α sont calculées pour toutes les valeurs possibles de α et de n; elles peuvent être trouvées dans les tables spéciales. Une table abrégée de ce type est donnée dans l'*Appendice VIII*. Utilisons cette table pour trouver l'erreur probable d'analyse Σ due au hasard et les limites de confiance entre lesquelles varie la valeur à déterminer (teneur p. cent en chrome d'un échantillon étalon d'acier donné). Dans ce but, trouvons d'abord (d'après l'*Appendice VIII*) la valeur du facteur t_α. En utilisant la table, il faut d'abord tenir compte de ce qu'au lieu du nombre de déterminations, on ne donne que les valeurs K qui y sont inférieures d'une unité à n ($K = n - 1$). Dans le cas considéré, $K = 5 - 1 = 4$. Si le degré de certitude proposé est $\alpha = 0{,}95$ (ce qui est tout à fait suffisant dans la plupart des cas), on trouvera la valeur $t_\alpha = 2{,}78$ dans la colonne verticale qui correspond à ce degré de certitude à l'intersection avec la rangée horizontale qui correspond à $K = 4$. Remplaçons t_α par sa valeur dans l'équation (4), nous obtenons:

$$\Sigma = \pm \frac{2{,}78 \cdot 0{,}022}{\sqrt{5}} = \pm 0{,}027\ \%$$

La valeur obtenue de l'erreur probable Σ caractérise la précision de l'analyse, c'est-à-dire l'influence que les erreurs dues au hasard exercent sur le résultat. Les limites de confiance entre lesquelles peut se trouver la valeur réelle de la quantité à déterminer x sont égales à:

$$x = 1{,}13 \pm 0{,}027\ \%$$

c'est-à-dire que ces limites sont 1,103 % et 1,157 %.

Si le degré de certitude proposé était de $\alpha = 0{,}99$, nous obtiendrions

$$\Sigma = \pm \frac{4{,}60 \cdot 0{,}022}{\sqrt{5}} = \pm 0{,}045\ \%$$

et

$$x = 1{,}13 \pm 0{,}045$$

ce qui correspond à un intervalle de 1,085 % à 1,175 %.

Conformément à la théorie classique des erreurs, les degrés de certitude indiqués correspondent à des valeurs plus restreintes des limites de confiance de x. Il est possible de les trouver d'après la formule (5), en y appliquant la valeur t_α qui correspond à $K = \infty$. Ainsi, pour $\alpha = 0{,}99$, nous avons:

$$x = 1{,}13 \pm \frac{2{,}58 \cdot 0{,}022}{\sqrt{5}} = 1{,}13 \pm 0{,}025$$

c'est-à-dire de 1,105 % à 1,155 %.

On voit d'après la table des valeurs t_α, que dans tous les cas elles diminuent rapidement en présence d'accroissement du nombre de déterminations n. Cette

diminution, tout comme l'accroissement des valeurs $\sqrt{n}$, doit provoquer une diminution de la valeur de l'erreur probable de l'analyse, due au hasard Σ, et resserrer les limites de confiance pour la quantité à déterminer x. Cela doit avoir des conséquences particulièrement importantes pour les petites valeurs de n, par exemple lors du passage de deux déterminations à trois, quatre ou cinq étant donné que c'est précisément dans ces cas que les valeurs t_α et $\sqrt{n}$ diminuent particulièrement vite avec un accroissement de n. Cette diminution s'opère ensuite de plus en plus lentement de sorte qu'intervient rapidement le moment où l'accroissement de la précision de la détermination devient à tel point négligeable qu'il ne justifie plus l'effort du travail et les dépenses du temps et des réactifs.

Rappelons encore une fois que les *valeurs Σ, calculées suivant le procédé décrit ci-dessus, caractérisent uniquement l'influence des erreurs dues au hasard et non celle des erreurs systématiques de l'analyse.* Cette dernière peut devenir tout à fait inexacte (bien que réalisée avec une bonne précision, c'est-à-dire bien que la valeur de Σ soit faible) s'il se produit au cours de l'analyse des erreurs systématiques quelconques. L'absence d'erreurs systématiques peut être révélée si l'on confronte la différence entre la moyenne arithmétique (M) obtenue pendant l'analyse et la teneur réelle (A) de l'élément à déterminer, c'est-à-dire la différence entre la valeur $\Delta = M - A$ et celle de l'erreur probable due au hasard Σ. Si $\Delta < \Sigma$, il n'y a pas d'erreurs systématiques. Au contraire, si $\Delta \geqslant \Sigma$, des erreurs systématiques apparaissent.

La teneur réelle en élément à déterminer des corps chimiquement purs peut être calculée d'après leurs formules. Pour les mélanges préparés artificiellement, il est possible de calculer la valeur A suivant la quantité de leurs composants et d'après leurs formules chimiques. Au contraire, la teneur précise en différents éléments des corps naturels ou des produits industriels est inconnue, il faut l'apprécier en se basant sur les résultats de l'analyse qui comportent toujours quelques erreurs. Dans ce cas, on admet comme teneur réelle en élément quelconque la valeur moyenne la plus sûre d'une série de déterminations faites avec le plus grand soin d'après des méthodes différentes dans divers laboratoires. Ainsi, par exemple, l'échantillon étalon d'acier n° 146, conformément au certificat qui lui est joint, a été étudié, en ce qui concerne sa teneur en chrome, dans cinq laboratoires pilotes de l'U.R.S.S. Les résultats obtenus se situent dans des limites comprises entre 1,12 et 1,16 %. La moyenne arithmétique de tous les résultats obtenus (1,14 %), appelée *teneur constatée*, est considérée comme la teneur réelle (A) en élément considéré. On fait recours à la teneur constatée dans tous les cas d'utilisation pratique de l'échantillon étalon considéré, par exemple, en se servant de cette teneur pour la vérification des méthodes analytiques nouvelles, pour le contrôle du soin apporté à leur travail par les opérateurs de laboratoire, pour la détermination du titre (c'est-à-dire de la concentration exacte) des «solutions étalons» d'un réactif quelconque, etc.

La teneur constatée doit être aussi utilisée pour décider à quel point une analyse donnée (ou une méthode donnée) est exacte. Ainsi, dans le cas considéré, nous avons: $A = 1{,}14\ \%$ et $M = 1{,}13\ \%$. Par conséquent, l'exactitude du dosage du chrome par le procédé au persulfate peut être caractérisée par la valeur de l'erreur:

$$\Delta = M - A = 1{,}13 - 1{,}14 = -0{,}01\%$$

En confrontant la valeur obtenue Δ avec la valeur Σ (pour $\alpha = 0{,}95$), nous voyons que $0{,}01 < 0{,}027$, c'est-à-dire que la valeur de l'écart du résultat de l'analyse par rapport à la valeur réelle de la quantité à déterminer est moindre que l'erreur probable de l'analyse, due au hasard. En d'autres termes, l'erreur réelle de l'analyse (—0,01 %) n'est pas située en dehors des limites probables

des erreurs dues au hasard; aussi, peut-on conclure que la méthode considérée ne comporte pas d'erreurs systématiques.

Pour éviter les erreurs systématiques, il est indispensable de recourir à des méthodes d'analyse convenablement vérifiées et de se servir de réactifs dont la pureté a été contrôlée. Au cours de ce contrôle, on réalise une expérience *« à blanc »*, c'est-à-dire qu'on ne détermine l'élément donné qu'avec les réactifs en l'absence du corps à étudier. Sur la base de cette expérience il devient possible d'apporter une correction aux résultats de l'analyse, obtenus à l'aide des réactifs en question.

§ 15. Calculs dans l'analyse quantitative

Le résultat définitif de l'analyse est déterminé par les calculs effectués d'après les données des pesées et des mesures des volumes, obtenues au cours de l'analyse.

Les calculs des résultats de l'analyse représentent une partie intégrante de celle-ci, au même titre que toute autre opération. Une erreur commise dans les calculs entraîne les mêmes conséquences qu'une erreur faite dans toute autre opération effectuée.

Dans l'industrie, le résultat de l'analyse est souvent utilisé pour orienter de manière convenable le processus technologique dès la réception du résultat de l'analyse réalisée au laboratoire. Il est évident que dans cette situation, une erreur de calcul est inadmissible. C'est pour cette raison que l'étudiant doit, dès qu'il se met à étudier l'analyse quantitative, s'habituer à faire très attention aux calculs qu'il effectue.

Les grandeurs numériques se rapportant à ces calculs sont des nombres approchés (voir p. 47). Pour cette raison, le résultat des calculs doit aussi être approché. Etant donné cette circonstance, il est très important de se rendre compte d'avec quelle précision le résultat doit être présenté, ce qui est déterminé soit par la précision même de l'analyse, soit par le degré de précision avec laquelle nous devons connaître la valeur à calculer. Il faut examiner ici deux types différents de calculs, auxquels nous avons affaire dans l'analyse quantitative, à savoir : les calculs précis et les calculs préliminaires (approximatifs).

Calculs précis. Il faut classer dans cette catégorie les calculs du résultat définitif des analyses, qui doivent être faits *avec une précision correspondant à celle de l'exécution de l'analyse*. En effet, il serait tout à fait inadmissible de réduire à néant la précision acquise dans l'expérience, obtenue au prix de tant d'efforts, à cause d'un calcul mal effectué. Toutefois, il ne serait pas moins erroné d'indiquer dans le résultat obtenu plus de chiffres décimaux que ceux qu'exige la précision réelle de la détermination.

La règle principale, d'après laquelle il faut se guider quant à la précision accompagnant le résultat des calculs, a déjà été citée (§ 10). A savoir, *il doit y avoir dans le résultat autant de chiffres significatifs qu'il en faut pour que seul le dernier d'entre eux soit incertain.*

Le terme *chiffres significatifs* désigne tous les chiffres d'un nombre donné, à l'exception des zéros placés à gauche, ainsi que des zéros placés à droite si ces derniers remplacent des chiffres qui nous sont inconnus, ou apparaissent par suite de l'arrondissement du nombre. Ainsi, dans le nombre 0,0035, il y a deux chiffres significatifs (3 et 5), étant donné que les trois zéros ne sont pas des nombres significatifs et indiquent seulement à quelles classes appartiennent les chiffres susdits. Les zéros du nombre 7,2500 ne sont pas non plus des chiffres significatifs, si celui-ci représente le poids d'un corps, obtenu par pesée sur la balance technique, ou s'il est le résultat d'un poids déterminé de manière plus précise, mais ramené aux chiffres ronds. Au contraire, si le même nombre 7,2500 a été obtenu par pesée sur la balance analytique avec une précision de 0,0001 à 0,0002 g, les deux zéros de ce nombre sont des chiffres significatifs. Les zéros qui se trouvent au milieu du nombre, par exemple tous les zéros du nombre 10,0305, sont également des chiffres significatifs.

Il faut distinguer les chiffres significatifs et les *chiffres décimaux*. Le nombre 0,0035 a, par exemple, quatre chiffres décimaux et deux chiffres significatifs; dans le nombre 10,0305, il y a aussi quatre chiffres décimaux pour six chiffres significatifs, etc.

Les valeurs numériques rencontrées au cours de l'analyse peuvent avoir un degré de précision différent; *la précision du résultat des calculs ne peut évidemment pas être plus grande que celle du moins précis des nombres utilisés dans ces calculs*. Pour cette raison, afin de faire le calcul de la manière la plus rationnelle, il faut d'abord trouver le moins précis des nombres utilisés; déterminer ensuite, conformément à ce nombre, combien il doit y avoir de chiffres décimaux et de chiffres significatifs dans le résultat des calculs.

Si pendant le calcul les valeurs numériques correspondantes sont additionnées ou soustraites, la moins précise est celle qui a le plus petit nombre de chiffres décimaux. Ainsi, par exemple, le moins précis des poids 5,2727 g, 0,075 g, 3,7 g et 2,12 g est celui de 3,7 g; en effet, pour lui, le chiffre des dixièmes de gramme est déjà incertain. Ce chiffre sera évidemment incertain dans la somme des poids indiqués. Il en résulte que dans le calcul il n'y a pas de raison de tenir compte de tous les chiffres décimaux des différents termes de la somme, il ne faut que les ramener au préalable aux chiffres ronds*. Lors de cette opération, il est rationnel de conserver un chiffre en réserve. Dans le cas considéré, il faut maintenir un deuxième chiffre décimal que l'on supprime ensuite dans le résultat obtenu. Par conséquent, le calcul considéré se fait de la manière suivante :

$$x = 5{,}27 + 0{,}08 + 3{,}7 + 2{,}12 = 11{,}17 \text{ g}$$

* Rappelons que si pour obtenir un nombre rond, le premier chiffre supprimé est supérieur ou égal à 5, le dernier chiffre maintenu est augmenté d'une unité, ce qui a été précisément fait dans le cas considéré.

soit, en définitive:

$$x=11,2\ g$$

Dans la multiplication et la division, le nombre le moins précis est celui qui contient le moins de chiffres significatifs. Il faut laisser aussi le même nombre de chiffres significatifs dans le résultat du calcul. Pourtant, il est rationnel de maintenir ici dans les différents nombres un chiffre en réserve qui est à supprimer définitivement dans le résultat obtenu. A titre d'exemple, examinons le calcul de la teneur du chlorure de sodium en chlore d'après les données citées p. 13. Ce calcul s'effectue d'après la formule:

$$\%\ Cl=y=\frac{qA_{Cl}\cdot 100}{M_{AgCl}\,g}$$

où q est le poids du précipité de AgCl (0,1290 g);
g est le poids de la prise d'essai de NaCl (0,0536 g);
A_{Cl} est la masse atomique de Cl (35,453);
M_{AgCl} est la masse moléculaire de AgCl (143,32).

Le nombre le moins précis est ici 0,0536 qui ne comporte que trois chiffres significatifs, tandis que les autres nombres en ont 4 ou 5*. Par conséquent, le résultat de l'analyse doit avoir lui aussi trois chiffres significatifs. Les autres nombres utilisés dans ce calcul devant être ronds, maintenons pour eux un chiffre en réserve. Nous obtiendrons alors:

$$y=\frac{0,1290\cdot 35,45\cdot 100}{143,3\cdot 0,0536}=59,54\ \%$$

En ramenant le résultat à trois chiffres significatifs, nous trouvons en définitive $y = 59,5\ \%$. Si le même calcul était effectué sans avoir un chiffre en réserve, le résultat acquis serait quelque peu différent, à savoir: 59,6 %. D'ailleurs, le dernier chiffre du résultat étant incertain, une pareille différence est tout à fait admissible. Il apparaît donc clairement que le respect de la règle du maintien d'un chiffre en réserve est souhaitable, mais non obligatoire. Dans certains cas, par exemple dans les calculs à l'aide de tables des logarithmes à quatre chiffres où le chiffre en réserve serait un cinquième chiffre significatif, il faut y renoncer.

Dans la plupart des cas les données expérimentales obtenues lors de l'analyse (poids et volumes) sont des nombres à quatre chiffres significatifs. Pour cette raison, les résultats de l'analyse comportent aussi quatre chiffres significatifs. Le plus simple dans les calculs effectués avec ces nombres est de les réaliser à l'aide de tables des

* Le facteur 100, qui sert à exprimer le résultat de l'analyse en p. cent, est un nombre exact, aussi ne faut-il pas tenir compte du nombre de ses chiffres significatifs.

logarithmes et des antilogarithmes à quatre chiffres (voir les *Appendices IX et X*). Ces tables fournissent le degré de précision désiré en même temps qu'elles rendent les calculs beaucoup plus faciles. Dans les cas où le résultat de l'analyse doit comporter trois chiffres significatifs, il est possible de se servir de la règle logarithmique.

Calculs préliminaires. Conformément aux indications précédentes, en même temps que les calculs précis on fait également divers calculs préliminaires qui n'ont pas besoin d'être opérés au juste. Tels sont, par exemple, les calculs du poids de la prise d'essai optimum du corps étudié, ou bien les calculs de la quantité de précipitant, nécessaire pour faire précipiter l'ion à déterminer, etc. Il n'est pas indispensable de disposer de données quelque peu exactes de toutes ces valeurs. Ainsi, si au lieu du poids de la prise d'essai optimum d'une ou d'autre substance, égal par exemple à 1 g, le poids était supérieur ou inférieur de 0,1 g à 0,2 g, cela n'entraînerait aucune modification importante (dans ce cas il importe seulement d'avoir une correspondance approximative entre le poids réel de la prise d'essai et le poids optimum de celle-ci). De même, il n'y a pas de raison de calculer exactement la quantité de précipitant; en effet, en pratique, pour obtenir la précipitation la plus complète possible, la quantité de précipitant utilisée est toujours bien supérieure à celle qui est calculée.

De cette manière, il est évident que ce genre de calculs doit être fait approximativement, c'est-à-dire en arrondissant fortement les nombres utilisés. Examinons, par exemple, le calcul de $AgNO_3$ nécessaire pour obtenir une précipitation complète de Cl^- dans une solution contenant 0,0536 g de NaCl.

Pour une précipitation de 58,443 g de NaCl il faut 169,88 g de $AgNO_3$
— — — — 0,0536 — — NaCl — — x — — $AgNO_3$

Etant donné qu'il n'est nécessaire de connaître qu'approximativement le poids de départ de NaCl, c'est-à-dire 0,0536 g, il faut arrondir à 0,05 g. Dans ce cas, en conservant pour les autres nombres un chiffre en réserve, nous obtenons:

$$x = \frac{0,05 \cdot 170}{58} = 0,15 \approx 0,2 \text{ g}$$

Ce calcul pourrait encore être simplifié sans prévoir de chiffre de réserve, ce qui, dans le cas considéré, est tout à fait admissible:

$$x = \frac{0,05 \cdot 200}{60} \approx 0,2 \text{ g}$$

Il résulte de tout ce qui a été exposé ci-dessus que la connaissance de la précision avec laquelle il faut faire le calcul permet souvent de simplifier beaucoup et de faciliter ce calcul.

EXERCICES
(§§ 1-15)

1. Quel est le principe de l'analyse gravimétrique? de l'analyse volumétrique?

2. Pour déterminer la teneur en calcium de $CaCO_3$, on a dissous une prise d'essai de 0,4116 g de $CaCO_3$ dans HCl et, après l'addition de NH_4OH jusqu'à obtention d'une réaction alcaline, on a fait précipiter l'ion Ca^{++} par action de l'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$ (quelle est l'équation de cette réaction?). Le précipité d'oxalate de calcium $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ est filtré, lavé, calciné et pesé. Sachant que lors de la calcination, le précipité se transforme en CaO (quelle est l'équation de la réaction?) et que le poids de CaO est égal à 0,2302 g, calculer la teneur p. cent de $CaCO_3$ en calcium.

Réponse: 40,00 %.

3. Sachant que pour neutraliser 20 ml de solution étudiée de H_2SO_4, il faut utiliser 30 ml de solution de soude caustique, dont 1 ml contient 0,004000 g de NaOH, calculer combien un litre de solution d'acide sulfurique contient de grammes de H_2SO_4.

Réponse: 7,356 g.

4. Quel est l'avantage de la méthode volumétrique sur la méthode gravimétrique?

5. Quel est le principe de la méthode d'analyse colorimétrique? Quel est le domaine le plus important où elle est appliquée?

6. Combien un échantillon étudié de fonte contient-il de p. cent de carbone si lors de la combustion d'une prise d'essai de 1,0000 g dans un four électrique (p. 15), il s'est formé 74 ml de CO_2?

Note. Le volume de CO_2 est ramené à des conditions normales. Lors du calcul, il est admis qu'une molécule-gramme d'un gaz quelconque dans les conditions normales (0° et pression de 760 mm) occupe un volume égal à 22,4 litres.

Réponse: 3,97 %.

7. Quelle est la précision de pesée de la balance analytique?

8. Quel est le poids du cavalier pour une balance dont le zéro est: a) au milieu de l'échelle du fléau? b) à l'extrémité gauche du fléau ? A quelle modification de la charge du plateau de droite correspond le déplacement du cavalier d'une (petite) division de l'échelle ?

9. Qu'est-ce que la sensibilité d'une balance ? De quels facteurs dépend-elle et comment la détermine-t-on expérimentalement ?

10. Comment régler la sensibilité d'une balance ?

11. Pourquoi n'est-il pas rationnel de trop diminuer la distance entre le centre de gravité de la partie mobile de la balance et le point d'appui de celle-ci ?

12. Déterminer le point zéro de la balance d'après les élongations successives de l'aiguille:

à gauche:	17,8;	17,6 divisions	
à droite:	4,0;	4,2;	4,4 divisions

Réponse: 10,9 divisions.

13. Déterminer la sensibilité d'une balance et la valeur d'une division de l'échelle de l'aiguille en présence d'une charge donnée, lors des oscillations successives de l'aiguille:

a) le cavalier étant placé sur la division 6:

à gauche:	14,2;	14,0 divisions	
à droite:	2,4;	2,6;	2,8 divisions

b) le cavalier étant placé sur la division 7:

à gauche:	18,3;	18,1 divisions	
à droite:	4,3;	4,5;	4,7 divisions

Réponse: sensibilité 3,0 divisions; valeur de la division 0,33 mg.

14. Le point zéro de la balance est égal à 10,5 divisions. Lors de la pesée d'un creuset, on a posé 7,18 g sur le plateau de droite. La détermination des points d'équilibre pour différentes positions du cavalier a donné les résultats suivants.

Position du cavalier	*Point d'équilibre*
sur la 5e division	7,2 divisions
— — 6e —	9,7 —
— — 7e —	12,2 —
— — 8e —	14,7 —

Calculer le poids du creuset.

Réponse: 7,1863 g.

15. Le point zéro de la balance est égal à 9,5 divisions, et sa sensibilité pour une charge donnée est de 3,0 divisions. Déterminer: a) quels sont les écarts du point d'équilibre à partir du point zéro que l'on peut négliger en utilisant la méthode de coïncidence ? b) quelle erreur peut être tolérée si l'on termine la pesée avec un point d'équilibre situé à 9,1 divisions?

Réponse: a) 0,6 division et les valeurs inférieures; b) 0,13 mg.

16. Pourquoi ne faut-il pas peser des objets ayant une température différente de celle de la balance ?

17. Le poids d'un vase à tarer, trouvé au cours d'une pesée sur le plateau de gauche, est de 12,7544 g. Lors de la pesée sur le plateau de droite, on a obtenu 12,7538 g. Trouver le poids du vase à tarer en introduisant la correction au sujet de l'inégalité des bras du fléau.

Réponse: 12,7541 g.

18. La longueur du bras de droite du fléau est de 79,90 mm; celle du bras de gauche est de 80,00 mm. Le poids du creuset lors de la pesée sur le plateau de gauche est de 7,1540 g. Quel est son poids réel (à l'air)?

Réponse: 7,1440 g.

19. Ramener au poids dans le vide le poids du précipité de $BaSO_4$ (densité relative 4,5) égal à 0,6000 g à l'air, sachant que la pesée a été faite avec des poids en aluminium (densité relative 2,6) et en considérant la densité de l'air comme égale à 0,0012.

Réponse: La correction au sujet de la pesée à l'air est égale à —0,000117 g; le poids du précipité dans le vide est ~ 0,5999 g.

20. Pourquoi dans la plupart des cas de l'analyse quantitative, est-il possible de ne pas introduire de corrections au sujet de l'inégalité des bras de la balance et de la pesée à l'air? Dans quels cas ces corrections sont-elles indispensables?

21. Comment et pour quelle raison faut-il recristalliser les corps? Est-ce que la recristallisation atteint son but dans tous les cas où elle est pratiquée?

22. En quoi consiste le principe de la sélection d'une prise d'essai moyenne, et quelle est l'importance de cette opération?

23. Le poids d'un creuset est égal à 8 g. Comment faut-il enregistrer ce poids si la pesée a été faite: a) sur une balance technique; b) sur une balance analytique?

24. Combien faut-il conserver de chiffres décimaux dans une somme obtenue par addition de quantités dont une partie a été trouvée lors de la pesée sur la balance technique et dont l'autre partie a été obtenue sur la balance analytique?

25. Combien de chiffres significatifs y a-t-il dans les grandeurs suivantes: a) 0,00012; b) 2,7005; c) 3,5700 (poids obtenu en pesant sur la balance analytique)?

Réponse: a) 2; b) 5; c) 5.

26. Combien de chiffres significatifs convient-il de conserver dans les valeurs des masses atomiques et des masses moléculaires en calculant des résultats de déterminations gravimétriques ou volumétriques? Dans quel cas faut-il arrondir les valeurs des masses atomiques ou des masses moléculaires dans les calculs?

27. Quelles sont les erreurs qualifiées de systématiques? Erreurs dues au hasard? Bévues? Indiquer les raisons de l'apparition des erreurs systématiques, des erreurs dues au hasard.

28. Qu'est-ce que l'exactitude des dosages ou de la méthode? Qu'est-ce que la précision de la détermination ou de la méthode? Peut-on juger de l'exactitude de la détermination ou de la méthode d'après une bonne précision?

29. Qu'est-ce que l'écart moyen d'un résultat isolé? Qu'est-ce que l'écart quadratique moyen?

30. En déterminant la teneur en nickel d'un alliage, les résultats suivants ont été obtenus: 8,25 %; 8,15 %; 8,08 %; 8,20 %; 8,02 %. Trouver l'erreur d'analyse due au hasard (en adoptant comme degré de certitude $\alpha = 0,95$) et les limites de confiance de la valeur à déterminer.

Réponse: $\Sigma = \pm 0,102$ %; $x = 8,14 \pm 0,102$ % (c'est-à-dire de 8,038 % à 8,242 %).

CHAPITRE II

ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE

§ 16. Principe de l'analyse gravimétrique

En général, la teneur en élément (ion) à déterminer de la substance à étudier est définie au cours de l'analyse gravimétrique par le poids du précipité obtenu après précipitation de cet élément (ion) sous forme d'une combinaison difficilement soluble. D'autres méthodes que celle de *précipitation* sont également utilisées. Ainsi, la *méthode de distillation* par chauffage ou calcination du corps est souvent appliquée pour déterminer les composants volatils (H_2O, CO_2, etc.); la quantité d'un composant à déterminer est définie par la perte en poids de la substance. Il est également possible de séparer le composé volatil CO_2 d'une prise d'essai du corps par quelque autre procédé (par exemple par action de HCl), CO_2 peut être dosé en le faisant absorber par un absorbant convenable quelconque *. Dans ce cas, la quantité de CO_2 est définie par l'accroissement du poids de l'absorbant.

Toutes les méthodes d'analyse quantitative qui ont été examinées, donnent la possibilité de calculer la quantité du composant à doser en se basant sur les résultats de la pesée. Cela permet de considérer ces méthodes comme des variétés différentes de l'analyse gravimétrique.

La méthode de précipitation examinée ci-dessous d'une façon plus détaillée est une des plus importantes.

Par cette méthode on fait passer dans la solution par un procédé quelconque une prise d'essai ** à analyser; ensuite l'élément à déterminer est précipité sous forme d'un composé difficilement soluble (ou bien est dégagé à l'état libre). Le précipité qui se dépose est séparé par filtration, soigneusement lavé, calciné (ou desséché) et pesé exactement. La teneur en élément à doser de ce précipité est calculée d'après le poids du précipité et sa formule chimique; cette teneur est exprimée en p. cent (de la prise d'essai).

Parmi toutes les opérations énumérées, la plus importante est celle de précipitation. La précision du résultat de l'analyse dépend

---

* Dans le cas considéré, par la chaux sodée, c'est-à-dire par le mélange de CaO et de NaOH.

** Voir p. 17.

pour une forte part du choix convenable du précipitant, de la quantité à ajouter de celui-ci, des conditions dans lesquelles s'effectue l'opération, etc. Celle-ci peut s'accompagner de phénomènes connexes (par exemple, la formation d'une solution colloïdale, la coprécipitation de corps étrangers, etc.) qui peuvent fausser complètement les résultats de l'analyse si l'analyste ne prend pas les mesures qui s'imposent. Tout cela oblige l'étudiant, en premier lieu, d'approfondir les connaissances de la théorie et de la pratique du processus de la précipitation. Toutes les autres opérations de l'analyse gravimétrique seront également examinées ultérieurement.

§ 17. Conditions à exiger des précipités. Choix du précipitant

Pour qu'un composé difficilement soluble d'un élément donné puisse être utilisé pour le dosage gravimétrique par la méthode de précipitation, il doit répondre à une série de conditions. Avant de passer à l'exposé de celles-ci, il y a lieu d'envisager ce fait que les précipités obtenus au cours de l'analyse doivent habituellement être calcinés. Au cours de la calcination, la plupart des précipités subissent des modifications chimiques. Ainsi, c'est souvent un autre composé qui est à peser et non pas celui que l'on a obtenu à la suite de la précipitation. Pour cette raison, il faut distinguer dans l'analyse gravimétrique le précipité déposé et le précipité pondéral.

Le terme *précipité déposé* désigne le composé qui précipite de la solution par suite de l'action d'un réactif correspondant. Le terme *précipité pondéral* est réservé au composé soumis à la pesée pour obtenir le résultat définitif de l'analyse. Ainsi, par exemple, lors du dosage de Fe^{+++} et de Al^{+++}, les précipités déposés sont les hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$ obtenus par action de NH_4OH sur la solution à analyser, tandis que les précipités pondéraux sont les oxydes anhydres Fe_2O_3 et Al_2O_3 formés par calcination à partir des hydroxydes mentionnés à la suite d'une réaction telle que :

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Pour le dosage de Ca^{++}, le précipité déposé sera l'oxalate de calcium $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ et le précipité pondéral l'oxyde de calcium CaO obtenu à partir de l'oxalate par calcination :

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O = CaO + \uparrow CO_2 + \uparrow CO + \uparrow H_2O$$

Dans certains cas isolés, le précipité déposé et le précipité pondéral sont un seul et même composé. Ainsi, par exemple, on obtient les ions Ba^{++} et SO_4^{--} en faisant déposer une solution et en pesant ces ions sous forme de sulfate de baryum qui ne se modifie pas au point de vue chimique lors de la calcination. De même, lors du dosage de l'ion

Ag^+ (ou de l'ion Cl^-) le précipité déposé et le précipité pondéral seront tous deux le chlorure d'argent AgCl, etc.

Il est bien compréhensible que les conditions à remplir ne sont pas les mêmes pour le précipité déposé et le précipité pondéral. Examinons ici séparément ces exigences.

Conditions à exiger du précipité déposé. 1. Le précipité déposé doit posséder une *solubilité suffisamment faible*, sans quoi il est pratiquement impossible d'obtenir une précipitation complète de l'ion (élément) à doser. Comme on le sait, la solubilité des électrolytes difficilement solubles est caractérisée par la valeur de leur produit de solubilité (Kps). L'expérience montre que dans le cas des électrolytes binaires (c'est-à-dire des composés dont les molécules, en se dissociant, donnent naissance à deux ions, tels sont par exemple $BaSO_4$, AgCl, etc.) une précipitation pratiquement complète ne peut être obtenue que dans le cas où le Kps du précipité ne dépasse pas $1 \cdot 10^{-8}$. Pour cette raison, les composés qui possèdent le Kps $> 10^{-8}$ ne sont pas employés en règle générale comme précipités déposés dans l'analyse gravimétrique. Mais, évidemment, la possibilité ou l'impossibilité d'utiliser un corps composé donné pour les applications susmentionnées dépend aussi du degré de précision exigé pour l'analyse en question. Dans les dosages moins précis, il est parfois possible d'utiliser également en tant que précipités déposés des composés dont l'emploi serait impossible au cours d'analyses plus précises.

2. En outre, il est désirable que la structure du précipité fournisse la possibilité de faire une filtration et un lavage éliminant les impuretés assez rapidement possible. Les précipités à cristaux relativement gros sont très commodes pour les travaux d'analyse parce qu'ils n'obturent presque pas les pores du filtre, et comme ils ont une surface peu développée, ils adsorbent très peu les corps étrangers de la solution qui sont facilement éliminés par lavage*. Des précipités à cristaux très petits, par exemple $BaSO_4$ et CaC_2O_4, sont moins commodes à ce point de vue. De plus, lorsque les opérations de précipitation n'ont pas éte effectuées d'une façon correcte, ces précipités passent facilement à travers les pores du filtre, ce qui est tout à fait inadmissible au point de vue de l'analyse gravimétrique.

Les précipités amorphes, en particulier les précipités gélatineux, tels que $Al(OH)_3$, ont une surface bien développée; aussi adsorbent-ils fortement les corps étrangers de la solution qui sont difficilement éliminés par lavage. De plus, dans ce cas la filtration s'opère très lentement.

Mais, au cas où il n'y aurait pas de composés jouissant de propriétés plus favorables pour l'analyse, il n'est pas rare que l'on soit obli-

* La question de l'entraînement des impuretés présentes dans la solution par suite de l'adsorption ou d'autres causes est traitée d'une façon plus détaillée au § 25.

gé d'utiliser des précipités peu avantageux. Dans ce cas, on cherche à créer des conditions dans lesquelles sont atténués les inconvénients dus à l'utilisation de précipités amorphes (§ 24).

3. Enfin, il est indispensable que le précipité déposé se transforme assez facilement et complètement en précipité pondéral.

Conditions à exiger du précipité pondéral. 1. La condition la plus importante que doit remplir le précipité pondéral est la *correspondance complète de sa composition à sa formule chimique.* Il est clair que si cette correspondance n'avait pas lieu, par exemple au cas où le précipité pondéral ne serait pas un corps chimiquement pur dont la composition est strictement déterminée et correspond à la formule, mais un mélange quelconque non défini, le calcul des résultats de l'analyse serait alors impossible.

Or, beaucoup de précipités obtenus au cours de l'analyse ne satisfont pas à cette exigence. Par exemple, le précipité d'hydroxyde de fer, obtenu lors du dosage gravimétrique, ne correspond pas exactement à la formule $Fe(OH)_3$, vu qu'il contient une quantité variable d'eau (ce qui dépend des conditions de précipitation), qui n'est pas exactement connue, de sorte qu'il serait plus exact d'écrire la formule sous forme $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Lors de la calcination de l'hydroxyde de fer toute cette eau est éliminée, et il se forme alors une combinaison de composition strictement déterminée qui correspond rigoureusement à la formule Fe_2O_3.

C'est précisément parce que les précipités qui se déposent au début de l'opération, ne satisfont pas souvent à la règle ci-dessus qu'il faut recourir à leur calcination. De plus, lors de la calcination l'eau et les impuretés volatiles non entraînées jusqu'alors se trouvent entièrement éliminées, ainsi que simultanément le filtre est réduit en cendres.

2. La deuxième condition est une *stabilité chimique suffisante du précipité pondéral.* Il est évident que le travail d'analyse est rendu plus difficile si ce précipité est susceptible de changer facilement de composition à la suite, par exemple, de l'absorption de vapeur d'eau ou de CO_2 atmosphérique, de l'action de l'oxydation (ou de la réduction), de la décomposition à des températures plus élevées, etc. C'est que dans ce cas il n'y a plus de correspondance de la composition du précipité à sa formule, dont il a été question ci-dessus. De telles propriétés du précipité, bien qu'elles ne rendent pas le dosage impossible, exigent quand même le recours à une série de précautions qui empêchent le changement de composition du précipité, ce qui aurait pour conséquence de rendre l'analyse plus difficile.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est souvent préférable de transformer, à l'aide de réactifs appropriés, le précipité possédant ces propriétés en précipité pondéral plus maniable. Ainsi, par exemple, le précipité CaO qui absorbe facilement H_2O et CO_2 de l'air (ce qui

rend difficile la pesée exacte de CaO) est parfois transformé en $CaSO_4$ par traitement de CaO dans un creuset par l'acide sulfurique dont un excès est éliminé par évaporation.

On peut aussi recourir au traitement par les réactifs au cas où le précipité soit partiellement réduit pendant la calcination par le charbon et par les produits de la combustion incomplète du filtre. Cela se produit, par exemple, lors du dosage de l'ion Cl^- sous forme du précipité de AgCl (§ 40).

3. Enfin, il est avantageux que la *teneur en élément à doser d'un précipité pondéral soit la plus petite possible** étant donné que les erreurs de dosage (par exemple les erreurs de la pesée, les pertes dues à la solubilité du précipité ou au transfert incomplet du précipité sur le filtre, etc.) se répercuteront moins sur le résultat de l'analyse.

Ainsi, par exemple, une erreur de même valeur absolue, commise lors du dosage gravimétrique des précipités de $BaCrO_4$ et de Cr_2O_3, se répercutera sur la teneur en chrome trouvée qui sera 3,5 fois plus petite dans le premier cas que dans le deuxième. En effet, la perte d'un mg de précipité lors de l'analyse correspond aux erreurs de la détermination du poids du chrome qui suivent.

Précipité pondéral de Cr_2O_3	Précipité pondéral de $BaCrO_4$
152 mg de Cr_2O_3 contiennent 104 mg de Cr	253,3 mg de $BaCrO_4$ contiennent 52 mg de Cr
1 mg de Cr_2O_3 contient x mg de Cr	1 mg de $BaCrO_4$ contient x mg de Cr
$x=\frac{104}{152}\cdot 1=0,7$ mg de Cr	$x=\frac{52}{253,3}\cdot 1=0,2$ mg de Cr

Les conditions susdites que doivent remplir les précipités déterminent pour une forte part le choix du précipitant. De plus, il faut aussi tenir compte des circonstances suivantes.

L'expérience montre que les précipités qui se déposent en cours d'analyse entraînent toujours de la solution divers corps étrangers ou ions. A ces éléments étrangers on peut joindre également les ions du précipitant qu'il faut éliminer par lavage. Etant donné que, parfois, ce lavage n'est pas suffisamment complet, *il est avantageux que le précipitant soit un corps volatil*; en effet, dans ce cas la partie non éliminée pendant le lavage se volatilisera au cours de la calcination. On en déduit que l'ion Fe^{+++} est précipité par action de NH_4OH et non par celle de KOH ou de NaOH; l'ion Ba^{++} est précipité par action de H_2SO_4 et non par celle de Na_2SO_4 ou celle de K_2SO_4; Ag^+ est précipité par action de HCl et non par celle de NaCl, etc.

* Autrement dit, pour que le facteur dit de proportionnalité (c'est-à-dire le multiplicateur par lequel il faut multiplier le poids du précipité pour trouver la quantité de l'élément à doser contenue dans le précipité, voir § 32) soit le plus petit possible.

Certes, il n'est pas toujours possible d'appliquer cette règle. Ainsi, par exemple, pour précipiter Cu^{++} sous forme de $Cu(OH)_2$, il faut se servir non de NH_4OH dont la quantité en excès peut dissoudre le précipité, mais utiliser NaOH ou KOH, etc.

Il est compréhensible que dans ces cas-là il soit nécessaire de laver les précipités avec un soin particulier.

Dans la plupart des analyses, réalisées en pratique, l'ion à doser doit être précipité en présence d'une série d'autres ions. Pour cette raison, il est indispensable de tenir compte de l'éventualité d'une précipitation d'autres corps difficilement solubles, s'effectuant simultanément avec celle de la substance étudiée. Pour que cela ne se produise pas, il est très important de choisir un précipitant qui, tout en réalisant la précipitation de l'ion à déterminer, ne fasse pas précipiter d'autres ions existant dans la solution, c'est-à-dire que le précipitant doive être suffisamment *spécifique*.

Voici un exemple. L'ion Al^{+++} est souvent déterminé en le faisant précipiter sous forme de $Al(OH)_3$ par action de l'ammoniaque; l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 qui se forme après calcination est ensuite pesé. Toutefois, si l'ion Fe^{+++} est aussi présent dans la solution et en prenant en considération qu'il se dépose également sous l'action de l'ammoniaque sous forme de $Fe(OH)_3$, cette méthode offre des inconvénients. Dans ce cas, il est plus pratique d'utiliser un précipitant qui soit plus spécifique, à savoir le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ qui réagit sur les ions Al^{+++} d'après l'équation:

$$2Al^{+++} + 3S_2O_3^{--} + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + \downarrow 3S + \uparrow 3SO_2$$

Le précipité $Al(OH)_3 + S$, après avoir été filtré et lavé, est calciné; le soufre brûle alors, et l'$Al(OH)_3$ se transforme en Al_2O_3. Les ions Fe^{+++} ne se déposent pas sous l'action de $Na_2S_2O_3$ mais sont réduits en ions Fe^{++}.

Evidemment, il n'est pas toujours possible de trouver un précipitant qui soit spécifique. Dans ce cas, il faut recourir à une *dissimulation* des ions qui gênent le dosage, c'est-à-dire les fixer dans des complexes suffisamment stables qui ne se déposent pas sous l'action du réactif considéré. Si la dissimulation est impossible, les ions seront éliminés de la solution par quelque autre procédé. Les méthodes à utiliser dans ce cas seront examinées aux paragraphes 23 et 35.

§ 18. Quantité de précipitant

Au cours de l'étude de l'analyse qualitative, il a été signalé que la solution d'un électrolyte quelconque difficilement soluble devient saturée lorsque le produit des concentrations (plus précisément des activités) de ses ions devient égal à une valeur constante (à une température donnée), appelée *produit de solubilité* Kps.

Pour une solution de sulfate de plomb, saturée à 25°, on peut écrire :

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]=Kps_{PbSO_4}=2,2\cdot10^{-8}$$

Si

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]<2,2\cdot10^{-8}$$

la solution n'est pas saturée, à une température donnée il sera possible d'y dissoudre encore une certaine quantité de sulfate de plomb.

Si le produit de solubilité est « dépassé », c'est-à-dire si :

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]>2,2\cdot10^{-8} \text{ (à } 25°)$$

la solution est sursaturée, il peut se déposer une certaine quantité de précipité de $PbSO_4$. Par conséquent, conformément à la règle du produit de solubilité, la *formation des précipités n'a lieu qu'à condition que le produit des concentrations (plus précisément des activités**) *des ions correspondants dépasse la valeur du produit de solubilité du composé précipité à une température donnée.*

Aussi, pour un mélange de volumes égaux de solutions 0,0001 *M* de $Pb(NO_3)_2$ et de Na_2SO_4, le précipité de $PbSO_4$ ne se forme pas. En effet, dans ce cas les concentrations de chacun des corps considérés diminueront de moitié et deviendront 0,00005 *M* ou $5\cdot10^{-5}$ *M*. Etant donné que les sels en tant qu'électrolytes forts sont pratiquement dissociés à fond et que chaque molécule de sels considérés, en se dissociant, forme un ion Pb^{++} et un ion SO_4^{--}, les concentrations en ces ions après mélange seront aussi équivalentes :

$$[Pb^{++}]=[SO_4^{--}]=5\cdot10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

Par conséquent, le produit ionique (c'est-à-dire le produit des concentrations des ions présents dans la solution) est égal à :

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]=5\cdot10^{-5}\cdot5\cdot10^{-5}=25\cdot10^{-10}=2,5\cdot10^{-9}$$

Mais, étant donné que $2,5\cdot10^{-9}<2,2\cdot10^{-8}$, c'est-à-dire que ce produit est moins important que la valeur de Kps_{PbSO_4} à une température donnée, la solution se trouvera non saturée en $PbSO_4$; le précipité de ce sel ne se déposera pas.

Quand le produit ionique $[Pb^{++}]\cdot[SO^{--}]$ est plus grand que $2,2\cdot10^{-8}$, la solution sera sursaturée en ce qui concerne le sulfate de plomb; le précipité pourra se déposer. Au fur et à mesure que la substance précipite, les concentrations en ions correspondants diminueront progressivement dans la solution. Lorsque leur produit deviendra égal au Kps du précipité, il s'établira un équilibre dynamique entre le précipité et la solution; et la précipitation cessera. Dans ce cas, la phase liquide sera constituée par une solution $PbSO_4$ saturée à une température donnée.

---

* Pour plus de détails, voir p. 84.

Vu qu'il n'existe pas de substances absolument insolubles dans l'eau, la valeur de Kps n'est jamais égale à zéro. Il en résulte que *théoriquement aucune précipitation ne s'opère d'une façon totale.* Une partie des ions à précipiter, qui correspond au Kps du précipité, reste toujours dans la solution. Tout comme dans l'analyse qualitative, ce qui importe ce n'est évidemment pas la précipitation théorique totale mais la précipitation pratique complète. Dans l'analyse qualitative nous pouvons dire que la précipitation d'un ion quelconque est pratiquement complète au cas où les quantités du composé qui demeurent dans la solution sont tellement faibles qu'elles ne peuvent plus gêner aucune des opérations ultérieures de l'analyse. De même, dans l'*analyse gravimétrique la précipitation est considérée comme totale dans les cas où la quantité du composé à précipiter, restant dans la solution, est inférieure à la limite de précision de la pesée, c'est-à-dire si cette quantité ne dépasse pas 0,0002 g.*

Pour que la précipitation d'un ion quelconque puisse être pratiquement totale, il faut évidemment utiliser une quantité suffisante de précipitant. La quantité nécessaire peut être approximativement calculée d'après l'équation de la réaction.

Supposons qu'il faut déterminer la teneur en plomb de l'acétate de plomb $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ par précipitation de l'ion Pb^{++} sous l'action de l'acide sulfurique:

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O + H_2SO_4 = \downarrow PbSO_4 + 2CH_3COOH + 3H_2O$$

Si la prise d'essai, prélevée pour analyse, de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ est de 0,6525 g, on peut écrire que:

Une molécule-gramme de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ se combine à 1 molécule-gramme de H_2SO_4

0,6525 g de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ se combinent à x g de H_2SO_4.

Comme le calcul en question n'a qu'un caractère approximatif et n'a pas besoin d'être très précis (p. 68), en l'effectuant, on peut arrondir les valeurs dont on se sert. Ainsi, la valeur de la prise d'essai de 0,6525 g peut être arrondie à 0,7 g, on doit arrondir respectivement à 380 et 98 les valeurs des masses moléculaires de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ et de H_2SO_4. Par conséquent:

380 g de Pb $(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ se combinent à 98 g de H_2SO_4
0,7 — — Pb $(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ — — x — — H_2SO_4

$$x = \frac{0,7 \cdot 98}{380} \approx 0,2 \text{ g}$$

Vu que le précipitant est utilisé habituellement sous forme d'une solution de quelque concentration bien déterminée, il faut passer du

poids trouvé de l'acide sulfurique au volume de la solution. Les concentrations des solutions sont exprimées en p. cent, en moles (solutions molaires) ou en équivalents-grammes (solutions normales).

La concentration d'une solution énoncée en p. cent exprime le nombre de grammes du corps contenus dans 100 g de solution (pourcentage pondéral) ou dans 100 ml de solution (pourcentage volumétrique).

La concentration molaire représente la quantité de moles du corps contenues dans un litre de solution et la concentration normale le nombre d'équivalents-grammes contenus dans un litre de solution.

Supposons, par exemple, que pour faire précipiter Pb^{++}, on utilise une solution à 10 % de H_2SO_4 (en volume). Dans ce cas, nous trouverons le volume nécessaire de H_2SO_4 à partir de la proportion:

100 ml de solution contiennent 10 g de H_2SO_4
x — — — 0,2 — — H_2SO_4

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{10} = 2 \text{ ml}$$

Le calcul est considérablement simplifié si la concentration des solutions de précipitants est exprimée non pas en p. cent, mais en moles (ou en équivalents-grammes). En effet, dans ce cas le volume nécessaire de la solution de précipitant peut être calculé à partir d'une seule proportion. Ainsi, par exemple, si la concentration de la solution d'acide sulfurique est égale à 0,5 M, c'est-à-dire à 1 N (étant donné que la molécule-gramme de H_2SO_4 est contenue dans 2 litres de solution), on peut écrire:

Pour 380 g de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, il faut 2000 ml de solution de H_2SO_4 à 0,5 M
— 0,7 — — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, — — x — — — — H_2SO_4 — 0,5 M

$$x = \frac{0,7 \cdot 2000}{380} \approx 4 \text{ ml}$$

Examinons maintenant dans quelle mesure la précipitation de $PbSO_4$ sera complète en utilisant la quantité de précipitant calculée d'après l'équation de cette réaction. En versant cette quantité pour chaque ion Pb^{++}, on introduit dans la solution également un ion SO_4^{--}, aussi les concentrations des ions cités doivent-elles être équivalentes à la fin de la précipitation. Etant donné que leur produit est égal (à une température ordinaire) à:

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = Kps_{PbSO_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

alors la concentration de chacun de ces ions sera égale à:

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

Si tous les ions Pb^{++} et SO_4^{--} qui subsistent dans la solution venaient à se combiner et à se déposer sous forme de précipité, il se formerait $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mole ou $1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 303$ g de $PbSO_4$ pour chaque litre de solution. Cependant, ce n'est pas un litre mais environ 100 ml de solution qui sont soumis à l'analyse. Par conséquent, la perte due à la solubilité du précipité $PbSO_4$ dans ces conditions s'élève à environ :

$$\Delta = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 0{,}1 \approx 0{,}0045 \text{ g}$$

Il en apparaît clairement qu'il est impossible d'y considérer la précipitation de Pb^{++} comme pratiquement complète, vu que la perte due à la solubilité du précipité est environ 22 fois plus grande que la valeur admissible (0,0002 g).

§ 19. Influence de l'excès de précipitant sur l'intégralité de la précipitation

Il a été signalé dans le paragraphe précédent que la précipitation d'un corps tel que $PbSO_4$ ($Kps = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$) est tout à fait incomplète si l'on utilise une quantité dite équivalente de précipitant (c'est-à-dire une quantité correspondant à l'équation de la réaction). La théorie et l'expérience montrent qu'en utilisant un excès de précipitant il est possible d'obtenir une précipitation beaucoup plus complète du sel à précipiter.

En effet, conformément à la règle du produit de solubilité, le *produit des concentrations (plus précisément des activités) des ions d'un électrolyte difficilement soluble dans sa solution saturée est une valeur constante (à une température donnée) qui est égale au* Kps *de l'électrolyte*, par exemple :

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = Kps_{PbSO_4} = 2{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ (à } 25^\circ)$$

Il résulte de cette équation que si la précipitation de l'ion Pb^{++} doit être rendue plus complète, c'est-à-dire s'il faut diminuer la concentration en cet ion de la solution saturée de $PbSO_4$ obtenue à la fin de la précipitation, il y a lieu d'augmenter en proportion la concentration en ions SO_4^{--}, provoquant la précipitation, c'est-à-dire agir par un excès de précipitant (H_2SO_4).

Supposons, par exemple, qu'au lieu de 4 ml de solution 0,5 *M* de H_2SO_4, on a pris 1,5 fois le volume de cette solution, c'est-à-dire 6 ml. Il n'est pas difficile de calculer dans ce cas la perte due à la solubilité du précipité.

Sur 6 ml de H_2SO_4 utilisés 4 ml seront employés à la précipitation de Pb^{++} et 2 ml resteront en excès. Etant donné que le volume total de la solution est égal à 100 ml, la quantité excédentaire indiquée d'acide sulfurique sera diluée dans un volume qui passera de 2 à 100 ml, c'est-à-dire dans un volume 50 fois plus grand; par consé-

quent, la concentration de H_2SO_4 dans la solution deviendra égale à $0{,}5 : 50 = 0{,}01 = 10^{-2}$ M.

Vu que H_2SO_4 est un électrolyte fort et que chaque molécule décomposée fournit un ion SO_4^{--}, en négligeant la petite quantité d'ions SO_4^{--} qui sont formés par le précipité de $PbSO_4$, il est possible d'estimer que $[SO_4^{--}] \approx 10^{-2}$ ion-g/l. D'un autre côté, en désignant la solubilité recherchée de $PbSO_4$ (en mol/l) par x, on peut écrire: $[Pb^{++}] = x$.

Par conséquent:

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}] = x\cdot 10^{-2} = 2{,}2\cdot 10^{-8}$$

d'où

$$x = 2{,}2\cdot 10^{-6}\ M$$

La perte due à la solubilité de $PbSO_4$ est exprimée comme suit:

$$\Delta = 2{,}2\cdot 10^{-6}\cdot 303\cdot 0{,}1 = 0{,}00007\ g$$

c'est-à-dire que cette perte est hors des limites de précision de la pesée. Ainsi, par suite de l'utilisation d'un excès égal à 1,5 fois la quantité de réactif nécessaire, la précipitation tout à fait incomplète de $PbSO_4$ est devenue pratiquement totale. La même chose peut être aussi observée dans d'autres cas semblables si le produit de solubilité du précipité n'est pas trop grand (de l'ordre de $1\cdot 10^{-8}$ ou moindre). Pour cette raison, *pour diminuer la perte due à la solubilité du précipité, on utilise dans l'analyse gravimétrique un excès de précipitant qui est égal à une fois et demie la quantité nécessaire*, c'est-à-dire qu'on prend 1,5 fois plus que ce qui a été calculé d'après l'équation de la réaction.

En utilisant la méthode susmentionnée il faut toutefois tenir compte de ce qu'*un trop grand excès de précipitant non seulement est inutile, mais encore est nuisible étant donné qu'il provoque non pas une diminution mais une augmentation de solubilité du précipité*. La cause de l'augmentation de solubilité réside en général dans la formation des complexes ou des sels acides, dans les caractères amphotères des composés à précipiter (hydroxydes), etc.

Ainsi, dans l'analyse qualitative il se présente souvent des cas où un précipité qui se dépose d'abord, se redissout si un excès de précipitant vient à être ajouté. Ceci est observé, par exemple, au cours de l'interaction de $HgCl_2$ avec KI quand l'addition d'un excès de KI provoque la dissolution du précipité de HgI_2 par suite de la formation d'un sel complexe $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Le principe de cette réaction consiste en ce que les ions Hg^{++} et I^- rendus à la solution par le précipité sont fixés par intervention des ions I^- excédentaires dans des ions complexes $[HgI_4]^{--}$ très peu dissociés et dont la constante de dissociation est égale à $5\cdot 10^{-31}$.

Mais, comme on le sait, s'il se produit une fixation d'ions quelconques du précipité, il doit avoir lieu une dissolution totale ou partielle de celui-ci. En effet, le produit des concentrations des ions du précipité dans la solution devient, grâce à ce phénomène, plus faible que le produit de solubilité du précipité, et la solution saturée se transforme en solution non saturée. Vu que cette solution est en contact avec le précipité, elle doit donc dissoudre celui-ci. De même, lors de la précipitation de l'ion Zn^{++} par action de NH_4OH, le précipité $Zn(OH)_2$ se dissout dans un excès d'ammoniaque par suite de la formation d'un ammine $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

De la même manière, lors de la précipitation de l'ion Ag^+ sous forme de AgCl, la solubilité de AgCl augmente par suite de la formation d'un corps composé complexe $H[AgCl_2]$ ou $Na[AgCl_2]$ en raison de l'action d'un grand excès de précipitant (HCl ou NaCl). Ceci est illustré par les données citées ci-dessous, concernant la solubilité de AgCl dans des solutions de NaCl de concentration différente:

Concentration de NaCl (mole/l) . .	0	0,0039	0,0092	0,088	0,35	0,5	0,9	2,87
Solubilité de AgCl (millimole/l)* .	0,013	0,00072	0,00091	0,0036	0,017	0,028	0,10	10,0

* Millimole — 0,001 mole.

Grâce à ces données, nous voyons que pour des concentrations faibles de NaCl la solubilité de AgCl est diminuée par comparaison à sa solubilité dans l'eau pure (effet dû à l'introduction d'ions Cl^- communs). Après avoir atteint un minimum pour une concentration de NaCl de 0,004 *M* environ, la solubilité de AgCl augmente de nouveau par suite de la formation des complexes et, pour une concentration de 2,87 *M*, elle dépasse la solubilité dans l'eau de 770 fois (!).

Au cas où les ions se déposent sous forme d'hydroxydes difficilement solubles, le précipité peut se dissoudre en raison des caractères amphotères de l'hydroxyde considéré si on utilise un excès de réactif, par exemple:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O$$

Il faut tenir compte dans l'analyse quantitative de la formation d'aluminate, même en utilisant comme précipitant NH_4OH; en effet, un excès de celui-ci augmente considérablement la solubilité de $Al(OH)_3$ et rend la précipitation incomplète.

Au cas où l'ion Pb^{++} précipite sous forme de sulfate, l'addition d'un grand excès de précipitant provoque un accroissement de solubilité du précipité, ce qui est dû à la fixation des ions SO_4^{--} provenant

du précipité par des ions hydrogène, avec formation des anions HSO_4^-. La réaction se déroule d'après l'équation:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

§ 20. Effet de sel

Il a été indiqué ci-dessus que pour obtenir une précipitation pratiquement complète de l'ion que l'on dose par les méthodes d'analyse gravimétrique, il est nécessaire d'avoir un précipitant en excès. Toutefois, un excès trop important est nuisible: la solubilité du précipité peut dans ce cas non seulement ne pas diminuer, mais au contraire augmenter par suite de la formation des complexes et des sels acides ou en vertu des caractères amphotères du précipité (le cas des hydroxydes). Il existe encore une autre raison contraignant à la prudence dans l'utilisation d'une quantité excessive de précipitant. Il se trouve que les *divers électrolytes forts présents dans la solution accroissent la solubilité des précipités entrant en contact avec cette solution.* Ainsi, d'après les recherches de I. Tananaïev et de I. Mizetskaïa, la solubilité de $PbSO_4$ en présence de sels KNO_3, $NaNO_3$, etc., augmente d'autant plus fortement que la concentration totale de tous les sels semblables est elle-même plus élevée. Ce phénomène appelé *effet de sel* s'explique de la manière suivante.

Comme on le sait d'après le cours d'analyse qualitative, le produit de solubilité ne peut être considéré qu'en première approximation comme le produit des concentrations ioniques dans une solution saturée. En réalité, ce n'est pas ce produit qui est constant, mais celui des activités des ions dans une telle solution. Rappelons que l'activité représente la concentration effective de l'ion, d'après laquelle cet ion agit au cours des réactions chimiques. Par exemple, dans une solution 0,1 *M* de HCl (conformément aux théories actuelles, HCl en tant qu'électrolyte fort est presque à fond dissocié dans les solutions aqueuses) les concentrations réelles des ions H^+ et Cl^- sont aussi égales à 0,1 ion-g/l. Toutefois, ces ions agissent au cours de diverses réactions chimiques comme si leur concentration n'était égale qu'à 0,0814 ion-g/l. Par conséquent, si a désigne l'activité, on peut écrire*:

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0{,}0814 \text{ ion-g/l}$$

Le rapport de l'activité (a) à la concentration réelle de l'ion (C) s'appelle *coefficient d'activité* et est désigné par l'expression f_a (ou bien f en indiquant la formule de l'ion). Ainsi, dans le cas considéré:

$$f_{H^+} = f_{Cl^-} = \frac{0{,}0814}{0{,}1} = 0{,}814$$

---

* La valeur de l'activité qui a été donnée (0,0814) représente l'activité moyenne des ions mentionnés. Cette valeur est égale à $a = \sqrt{a_c a_a}$ où a_c et a_a sont les activités du cation et de l'anion.

D'une manière générale, on peut écrire:

$$f_a = \frac{a}{C} \qquad (1)$$

De cette équation, il résulte que:

$$a = f_a \cdot C \qquad (2)$$

Par conséquent, *l'activité d'un ion est égale au produit de sa concentration par le coefficient d'activité correspondant.*

Comme cela a déjà été indiqué, on calcule la concentration C des électrolytes forts en admettant qu'ils sont presque à fond dissociés dans la solution. En ce qui concerne le coefficient d'activité, conformément à la théorie actuelle des électrolytes forts ce coefficient représente le degré d'action des forces électrostatiques d'attraction et de répulsion qui agissent entre les ions, sur l'activité de l'ion dans les réactions chimiques. Si $f_a < 1$, cela signifie que les mouvements de l'ion sont gênés par les forces interioniques. Dans ce cas $a < C$, c'est-à-dire que la quantité donnée d'ions (C ion-g/l) agit comme s'il y en avait moins (a ion-g/l). Si $f_a = 1$, alors $a = C$. Cela signifie que l'ion agit selon sa concentration dans la solution. Pour les électrolytes forts, cela ne se produit que dans des solutions très diluées ($C = 0{,}0001$ M ou pour les concentrations inférieures) lorsque les distances entre les ions sont tellement grandes que les forces interioniques ne jouent pratiquement aucun rôle*. De même, on peut aussi ne pas tenir compte des forces interioniques dans le cas de solutions pas très concentrées des électrolytes faibles où seule une partie négligeable de toutes les molécules est dissociée en ions. Dans ces solutions, on peut admettre que $f_a = 1$ et $a = C$.

Conformément à la théorie de l'activité, ce sont les valeurs de l'activité des ions et non les valeurs de leur concentration qui doivent entrer dans toutes les équations d'équilibre telles que, par exemple, les équations de la constante de dissociation ou du produit de solubilité.

Les coefficients d'activité ont d'abord été utilisés par la science comme des facteurs déterminés de manière empirique et qui permettaient d'étendre la loi d'action de masse aux cas où cette dernière ne pouvait être appliquée sous sa forme ordinaire. Leur signification scientifique n'était pas claire. Par la suite, on a élucidé leur rôle du point de vue de la théorie des électrolytes forts, ce qui a permis de calculer les valeurs f_a. Dans le cas général, ces calculs sont assez complexes parce que la formule qui permet de les effectuer contient trois constantes. Elle ne prend une forme suffisamment simple que vis-à-vis des

---

* Dans les solutions concentrées des électrolytes forts, les coefficients d'activité sont parfois supérieurs à l'unité, pour des raisons que nous ne pouvons examiner ici.

calculs faits pour les solutions très diluées (pour les valeurs μ qui ne sont pas supérieures à 0,1*).

$$\log f_a = -0{,}5\, z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \tag{3}$$

Dans ce cas, z représente la charge de l'ion correspondant, tandis que μ est ce qu'on appelle *force ionique de la solution*. Cette force mesure la tension du champ électrique qui existe dans la solution et se calcule d'après la formule:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots + C_n z_n^2) \tag{4}$$

Dans ce cas, C_1, C_2, . . . C_n sont les concentrations molaires des différents ions présents dans la solution, et z_1, z_2 . . . z_n sont leurs charges. Ainsi, par exemple, la force ionique d'une solution qui contient 0,1 M de HCl et 0,2 M de $CaCl_2$ par litre de solution est égale à:

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1\cdot 1^2 + 0{,}2\cdot 2^2 + 0{,}5\cdot 1^2) = 0{,}7$$

Dans ce cas, 0,1 représente la concentration de H^+; 0,2 est celle de Ca^{++} et 0,5 celle de Cl^-.

De cette manière, *l'activité des ions d'un électrolyte quelconque ne dépend pas seulement des concentrations de cet électrolyte dans la solution mais aussi des concentrations et des charges de tous les autres ions y présents.*

L'expérience montre que dans les solutions suffisamment diluées qui ont une force ionique égale, les coefficients d'activité de la majorité des ions disposant de la même charge sont approximativement égaux. Les valeurs des coefficients indiqués (avec une précision suffisante pour des buts pratiques) sont données dans le *Tableau 3.*

Tableau 3

Valeurs des coefficients d'activité

Force ionique μ	Coefficient d'activité f_a			
	ions à charge unique	ions à charge double	ions à charge triple	ions à charge quadruple
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

* Pour les valeurs μ qui ne sont pas supérieures à 0,005:

$$\log f_a = -0{,}5\, z^2 \sqrt{\mu}$$

Pour revenir à la question de l'effet de sel, il est indispensable de noter tout d'abord que la règle du produit de solubilité ne concerne pas en réalité la constance du produit des concentrations des ions, mais celle du produit de leurs activités dans une solution saturée. Ainsi, dans le cas de $PbSO_4$, ce produit est égal à:

$$a_{Pb^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}} = Kps_{PbSO_4} = \text{const.} \qquad (5)$$

Conformément à l'équation (2) citée p. 85:

$$a_{Pb^{++}} = [Pb^{++}] \cdot f_{Pb^{++}} \text{ et } a_{SO_4^{--}} = [SO_4^{--}] \cdot f_{SO_4^{--}}$$

Compte tenu de cela, nous obtenons:

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] \cdot f_{Pb^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}} = Kps_{PbSO_4}$$

On en déduit que le produit des concentrations des ions dans une solution saturée de $PbSO_4$ est égal à:

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = \frac{Kps_{PbSO_4}}{f_{Pb^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}}}$$

La valeur de Kps_{PbSO_4} dans cette équation est strictement constante à température constante. En ce qui concerne les coefficients d'activité, comme il a été indiqué ci-dessus, ils diminuent avec l'augmentation de la force ionique de la solution. Il est évident qu'une telle diminution des valeurs $f_{Pb^{++}}$ et $f_{SO_4^{--}}$ doit se produire lorsqu'on introduit dans la solution n'importe quel électrolyte fort, tel que, par exemple, $NaNO_3$, KNO_3, etc. Mais si le dénominateur de la fraction diminue, toute la fraction et, par conséquent, la valeur égale à cette fraction, c'est-à-dire le produit des concentrations des ions Pb^{++} et SO_4^{--} dans la solution saturée, doivent augmenter. Etant donné que la concentration molaire d'une solution saturée est égale à la racine carrée de la valeur du produit mentionné, la solubilité de $PbSO_4$ (et des autres sels difficilement solubles) doit augmenter lorsqu'on introduit dans la solution n'importe quel électrolyte fort (effet de sel). Ceci est illustré par l'exemple numérique suivant.

Exemple 1. Combien de fois la solubilité de $PbSO_4$ dans une solution de KNO_3 contenant 0,1 M par litre est-elle plus grande que dans l'eau pure à la température ambiante?

S o l u t i o n. Pour trouver les coefficients d'activité des ions Pb^{++} et SO_4^{--}, il est indispensable de calculer la force ionique μ de la solution. Dans la solution, il y a des ions de deux sels (KNO_3 et $PbSO_4$). Les ions de ce dernier ont une très faible concentration à cause de la solubilité très restreinte de $PbSO_4$. Pour cette raison, lors du calcul de la force ionique μ de la solution, on ne peut tenir compte que des concentrations et des charges des ions de l'autre sel KNO_3. Par conséquent:

$$\mu = \frac{1}{2}([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,1 + 0,1) = 0,1$$

Conformément au *Tableau* 3, la force ionique que l'on doit donc trouver correspond à la valeur suivante du coefficient d'activité des ions à double charge:

$$f_{Pb^{++}} = f_{SO_4^{--}} = 0,33$$

En désignant par x la solubilité cherchée de $PbSO_4$ (en mol/l), on a alors

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = x$$

$$Kps_{PbSO_4} = [Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}]\, f_{Pb^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}} = x^2\,(0,33)^2 = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

On en déduit

$$x = \frac{\sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}}}{0,33} = 4,5 \cdot 10^{-4}\ M$$

Nous allons maintenant déterminer la solubilité de $PbSO_4$ dans l'eau. La force ionique de la solution vient dans ce cas uniquement du sulfate de plomb. Etant donné que sa solubilité est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$ M, on admet que les coefficients d'activité sont pratiquement égaux à l'unité. On peut écrire:

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = x^2 \approx 2,2 \cdot 10^{-8}$$

d'où

$$x \approx \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4}\ M$$

Si l'on compare les résultats trouvés, il apparaît clairement que la présence de 0,1 molécule-gramme de KNO_3 dans un litre de solution a augmenté la solubilité de $PbSO_4$ d'environ trois fois (effet de sel).

Tout ce qui a été dit ci-dessus sur l'effet de sel concerne tous les électrolytes forts, y compris ceux qui ont un ion commun avec le précipité. C'est seulement dans ce cas (en même temps que se produit l'effet de sel qui augmente la solubilité) qu'on ressent l'influence des ions communs, diminuant cette solubilité. Par suite, la solubilité diminue mais pas aussi fortement que cela se produit d'après les calculs faits selon la formule simplifiée du produit de solubilité (c'est-à-dire sans tenir compte des coefficients d'activité).

Dans le paragraphe précédent, on a calculé la perte de solubilité de $PbSO_4$ lors de la précipitation de ce sel par une quantité de précipitant, égale à 1,5 fois la quantité requise (calculée d'après l'équation de la réaction). Faisons maintenant un calcul exact en tenant compte de l'action d'un excès de précipitant sur les coefficients d'activité des ions Pb^{++} et SO_4^{--}.

Exemple 2. Calculer la perte de solubilité de $PbSO_4$ lors de la précipitation des ions Pb^{++} par un excès de H_2SO_4, égal à 1,5 fois la quantité nécessaire, compte tenu des coefficients d'activité des ions.

S o l u t i o n. Par le calcul cité ci-dessus (p. 81), on voit que lors de la précipitation de Pb^{++} par un excès de solution de H_2SO_4 contenant 0,5 M (l'excès étant égal à 1,5 fois la quantité nécessaire), la concentration d'acide sulfurique dans la solution devient égale à $1 \cdot 10^{-2}$ M. Si l'on admet que dans le cas

d'une telle dilution l'acide est pratiquement dissocié à fond en ions H^+ et SO_4^{--}, on peut alors écrire:

$$[SO_4^{--}]=0{,}01 \text{ ion-g/l} \quad \text{et} \quad [H^+]=0{,}02 \text{ ion-g/l}$$

Calculons la force ionique de la solution en négligeant la petite quantité d'ions que le précipité $PbSO_4$ donne à la solution.

Elle est égale à:

$$\mu=\frac{1}{2}(0{,}02\cdot 1^2+0{,}01\cdot 2^2)=0{,}03$$

La valeur trouvée pour μ n'existe pas dans le *Tableau 3*. Pour cette raison, il faudra trouver par interpolation les coefficients d'activité qui correspondent à cette valeur de μ. D'après le *Tableau 3*, on voit que lorsque la force ionique augmente de 0,01 à 0,05 (c'est-à-dire de 0,04) les coefficients d'activité des ions à double charge diminuent de 0,63 à 0,44 (c'est-à-dire de 0,19). Pour trouver la diminution de la valeur f, lors de l'augmentation de la force ionique de 0,01 à 0,03 (c'est-à-dire de 0,02), établissons la proportion:

$$0{,}04-0{,}19$$
$$0{,}02-x$$

On en déduit:

$$x=0{,}09$$

Par conséquent:

$$f_{Pb^{++}}=f_{SO_4^{--}}=0{,}63-0{,}09=0{,}54$$

En désignant la concentration en ions Pb^{++} de la solution par x et en négligeant la petite quantité d'ions SO_4^{--} que le précipité donne à la solution par rapport à la quantité beaucoup plus grande de ceux qui sont introduits dans la solution par un excès de H_2SO_4, on établit l'équation:

$$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]\cdot f_{Pb^{++}}\cdot f_{SO_4^{--}}=2{,}2\cdot 10^{-8}$$

Nous obtenons,

$$x\cdot 10^{-2}(0{,}54)^2=2{,}2\cdot 10^{-8}$$

et

$$x=7{,}6\cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l}$$

Si tous les ions Pb^{++} restés dans la solution passaient dans le précipité sous forme de $PbSO_4$, il se formerait $7{,}6\cdot 10^{-6}\cdot 303\cdot 0{,}1 = 2{,}3\cdot 10^{-4}$ g de ce sel dans un volume de solution de 100 ml.

Ainsi, un calcul précis, compte tenu des coefficients d'activité des ions, donne une perte de solubilité d'une valeur de 0,00023 g au lieu d'une valeur de 0,00007 g obtenue par un calcul approximatif.

D'après tout ce qui a été dit sur l'effet de sel, on déduit que cet effet aura une action d'autant plus grande sur la perte de solubilité qu'on utilisera plus de précipitant. En présence d'un trop grand excès de précipitant, en particulier si des ions à charge multiple font partie

de celui-ci, l'effet de sel peut surpasser l'effet obtenu par l'introduction d'ions communs, et alors la solubilité du précipité non seulement ne diminuera pas mais encore augmentera. Par conséquent, même dans les cas où, pendant la précipitation, il n'y a pas lieu de craindre l'influence sur la solubilité des composés des caractères amphotères ou de la formation des complexes, des sels acides, etc., l'addition d'un excès de précipitant, supérieur à 1,5 fois la quantité nécessaire, n'est pas rationnelle parce que l'effet de sel s'accroît trop fortement. Mais un excès de précipitant, de 1,5 fois la quantité nécessaire, ne pourra rendre la précipitation d'un ion à doser pratiquement complète que dans le cas où la valeur du produit de solubilité du composé (binaire) que l'on est en train de précipiter est de l'ordre de 10^{-8} ou inférieure à cette valeur. Pour cette raison, les composés dont $Kps > 10^{-8}$ ne sont pas utilisés en règle générale dans l'analyse gravimétrique sous forme de précipités.

Il est évident qu'il faut également tenir compte de l'effet de sel lors du dosage de tel ou tel élément dans une solution qui contient de grandes quantités de divers électrolytes forts étrangers en tant qu'impuretés. Cela se produit lors de l'analyse de corps naturels ou de produits industriels et également quand il faut ajouter plusieurs réactifs divers (acides, bases, etc.) à la solution au cours de stades de l'analyse, qui précèdent la précipitation. L'accroissement de l'effet de sel est une des sources d'erreurs des dosages gravimétriques.

Pour obtenir des résultats suffisamment précis au moyen de calculs basés sur l'utilisation de la règle de la constance du Kps, il faut tenir compte des valeurs des coefficients d'activité des ions. Toutefois, en pratique, on rencontre le plus souvent des cas où la solution étudiée contient plusieurs ions dans des concentrations qui ne sont pas exactement connues, alors l'utilisation des coefficients d'activité n'est plus possible. Pour cette raison, on admet dans la majorité des cas que ces coefficients sont égaux à l'unité, c'est-à-dire qu'on se sert lors des calculs de la formule simplifiée du Kps:

$$Kps_{PbSO_4} \approx [Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$$

etc.

Cette simplification est tout à fait admissible, étant donné qu'en général les calculs basés sur la règle du produit de solubilité ne font qu'illustrer certains cas particuliers de la théorie. Ces calculs simplifiés sont presque toujours en accord avec l'expérience.

Dans les rares cas où (comme ceux qui se sont présentés au cours de l'examen de la question citée ci-dessus sur les causes de l'apparition de l'effet de sel) cette concordance ne se produit pas, on se sert alors de la formule précise du produit de solubilité, qui tient compte des valeurs de f_a.

§ 21. Influence de la température sur l'intégralité de la précipitation

Ainsi que cela a été montré ci-dessus, l'effet de la précipitation plus ou moins complète est déterminé en premier lieu par la valeur du produit de solubilité du précipité. Mais la valeur de ce produit n'est constante qu'à température constante. Si la température varie, la valeur de Kps du précipité se modifie également.

Dans l'analyse qualitative, on trouve souvent des cas où le précipité obtenu à basse température (par exemple $KHC_4H_4O_6$) se redissout à chaud. Il est évident que dans de tels cas la température influe très fortement sur le degré de précipitation. Même lorsque le précipité ne se dissout pas à fond avec l'augmentation de température, il faut tenir compte de l'influence de celle-ci sur la solubilité des précipités. Ainsi, par exemple, la solubilité de AgCl à 100° est près de 25 fois plus grande qu'à 10°. La solubilité de la plupart des autres précipités s'accroît aussi avec l'élévation de température, bien qu'en général cet accroissement ne soit pas aussi fort. Ainsi, la solubilité de $BaSO_4$ n'augmente que de deux fois quand la température hausse de 10 à 100°. Enfin, il se présente parfois des cas où la solubilité des précipités diminue avec l'accroissement de température.

La variation de solubilité en fonction de température est due à l'effet thermique de la dissolution. Pour la majorité des sels la dissolution s'accompagne de refroidissement de la solution, c'est-à-dire d'absorption de chaleur. La solubilité de ces sels, conformément au principe de Le Chatelier, doit augmenter avec l'accroissement de température. Au contraire, dans les cas où la dissolution s'accompagne d'émission de chaleur, la solubilité diminue avec l'accroissement de température.

Si, en présence de températures élevées, un hydrate cristallisé se transforme en un autre hydrate cristallisé, c'est-à-dire si le réseau cristallin du sel se modifie, il peut arriver que les différents hydrates cristallisés réagiront différemment à l'élévation thermique et que, par conséquent, la solubilité se modifiera. Examinons, par exemple, la solubilité du sulfate de calcium. A la température ordinaire, le précipité de l'hydrate cristallisé $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ dont la solubilité augmente avec l'accroissement de température, se trouve en équilibre dans la solution aqueuse. Toutefois, à 60°, cet hydrate cristallisé perd une partie de son eau de cristallisation, en se transformant en hydrate cristallisé dont la formule est $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Contrairement à la solubilité de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, la solubilité de l'hydrate cristallisé $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ diminue avec l'augmentation de température, et la courbe de solubilité du sulfate de calcium a le maximum à 60°.

Ainsi que cela sera démontré plus loin (§§ 24 et 26) il est avantageux de chauffer durant la précipitation étant donné que cela augmente la formation des cristaux ou la coagulation des particules colloïdales (dans le cas des précipités amorphes). Pourtant, chaque fois que nous avons affaire à des précipités dont la solubilité augmente visiblement avec l'accroissement de température, il est indispensable de ne procéder à la séparation du précipité par filtration qu'après un refroidissement complet de la solution. On agit ainsi par exemple lors de la séparation des précipités de $MgNH_4PO_4$, $PbSO_4$, CaC_2O_4, etc. Au contraire, quand la solubilité du précipité est très faible et se modifie peu avec le changement de température, ainsi qu'on peut l'observer dans le cas de $Fe(OH)_3$, il est plus facile de filtrer la solution quand elle est encore chaude, étant donné que le liquide chaud filtre plus rapidement que le liquide froid.

Dans une série de cas, l'augmentation de solubilité peut être réduite de manière suffisante par présence d'un excès de précipitant dans la solution. Il ne faut pas toutefois oublier que lors du lavage du précipité cet excès sera éliminé, ce qui fera qu'à la fin de cette opération la solubilité augmentera de nouveau. Cela peut provoquer une perte de solubilité notable dans ces cas où le lavage se fait à l'eau chaude.

§ 22. Influence de la concentration en ions hydrogène (pH) sur l'intégralité de la précipitation

L'un des facteurs les plus importants qui ont une influence sur l'effet de la précipitation totale est la concentration en ions H^+, c'est-à-dire la valeur du pH de la solution étudiée*. Examinons l'influence de ce facteur dans différentes situations.

Précipitation d'hydroxydes des métaux difficilement solubles. Dans ce cas l'ion qui provoque la précipitation est l'ion OH^-. La concentration de cet ion est liée à celle des ions H^+ par la relation:

$$[H^+]\cdot[OH^-]=K_{H_2O}=10^{-14} \text{ (à } 22°)^{**} \quad (1)$$

* Rappelons que l'indice d'hydrogène pH est le logarithme décimal, changé de signe, de la concentration en ions hydrogène:

$$pH=-\log[H^+]$$

de même que l'indice d'hydroxyde

$$pOH=-\log[OH^-]$$

** En rendant l'équation logarithmique (1) et en changeant les signes, nous obtenons:

$$pH+pOH=14 \text{ (à } 22°)$$

Dans une solution neutre, le pH = 7; dans des solutions acides, le pH < 7; dans des solutions alcalines, le pH > 7. Avec l'accroissement de l'acidité

D'après cette équation, nous voyons qu'avec l'accroissement de la concentration en ions H^+, c'est-à-dire avec la diminution du pH de la solution, la concentration en ions OH^- diminue. Mais c'est de la concentration en ions OH^- que dépend la précipitation de l'hydroxyde donné et que dépend également l'intégralité de la précipitation. Il est clair que plus la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde est grande, plus la concentration en ions OH^- devra être grande afin d'obtenir une précipitation complète de l'hydroxyde, c'est-à-dire que cette précipitation devra avoir lieu à un pH plus élevé.

Il n'est pas difficile de calculer d'après l'équation du produit de solubilité d'un hydroxyde quelconque, la valeur de pH, nécessaire à obtenir une précipitation complète de cet hydroxyde.

Faisons ces calculs pour l'hydroxyde de magnésium:

$$[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2 = Kps_{Mg(OH)_2} = 5\cdot10^{-12}$$

On en déduit:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kps_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{++}]}} \qquad (2)$$

Etant donné que la précision de pesée sur une balance analytique est de l'ordre de 10^{-4} g, en admettant que la valeur moyenne du poids moléculaire en grammes de précipités qui se forment est égale à 100 g, on peut estimer que la précipitation d'un corps quelconque est pratiquement totale au cas où sa concentration molaire dans la solution est égale à la fin de la précipitation à $10^{-4} : 100 = 10^{-6}$ M. Par conséquent, la concentration ionique Mg^{++} doit être égale à cette valeur à la fin de la précipitation. Compte tenu de cela, nous obtiendrons d'après l'équation (2):

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5\cdot10^{-12}}{10^{-6}}} \approx 2\cdot10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

Par conséquent:

$$pOH = -\log 2\cdot10^{-3} = -(0,3-3) = 2,7$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,7 = 11,3$$

Ainsi, on obtient une précipitation intégrale de l'ion Mg^{++} sous forme d'hydroxyde pour le pH = 11,3. Si le pH $>$ 11,3, la précipitation sera encore plus complète, c'est-à-dire que la concentration en ions Mg^{++} deviendra inférieure à 10^{-6} ion-g/l. Au contraire, si le pH $<$ 11,3, la précipitation sera incomplète, ou bien elle ne se produira peut-être pas.

Si l'on fait le même calcul pour l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ qui est considérablement moins soluble ($Kps = 3,8\cdot10^{-38}$), nous trouve-

de la solution, le pH diminue, avec l'accroissement de la basicité, le pH augmente. Pour plus de détails, voir § 58.

rons que la précipitation sera pratiquement complète pour le pH $\geqslant$ $\geqslant$3,5. Bien que ces calculs ne soient évidemment pas précis étant donné qu'on n'a pas tenu compte des coefficients d'activité des ions et que les valeurs mêmes du Kps des hydroxydes souvent ne sont pas déterminées avec suffisamment de précision, ces calculs illustrent quand même bien l'importance de la valeur du pH d'une solution lors de la précipitation des hydroxydes et nous permettent de tirer une série d'importantes conclusions pratiques. Ainsi, si l'on compare les valeurs de pH de la précipitation de $Mg(OH)_2$ et de $Fe(OH)_3$, il est clair que si l'on règle de manière convenable la valeur de pH, on peut séparer les ions Mg^{++} des ions Fe^{+++}. Ainsi que cela sera montré ultérieurement, la séparation des ions, basée sur un réglage convenable du pH de la solution, est couramment utilisée dans l'analyse quantitative. Nous en avons aussi rencontré de nombreux cas au cours de l'analyse qualitative.

Précipitation de sels difficilement solubles des acides faibles. La valeur du pH a aussi une grande importance lors de la précipitation des sels difficilement solubles des acides faibles, tels que les carbonates, oxalates, phosphates, sulfures, etc. En effet, les ions qui provoquent la précipitation sont dans ce cas des anions des acides faibles correspondants CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, PO_4^{---}, S^{--}, etc. Mais les anions considérés lorsqu'ils rencontrent dans la solution des ions H^+ doivent évidemment se combiner avec eux en formant au début des anions HCO_3^-, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, HS^-, et ensuite des molécules non dissociées de H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_2PO_4, H_2S, étant donné que ces anions aussi bien que ces molécules sont peu dissociables. On en déduit que les concentrations en anions CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, PO_4^{---}, S^{--}, etc., dépendent sensiblement de la concentration en ions H^+, la concentration des anions diminuant avec l'accroissement de la concentration en ions H^+, c'est-à-dire avec la diminution de la valeur de pH de la solution. Pour cette raison, c'est de la valeur de pH que doit dépendre également la précipitation ou la non-précipitation des sels des acides faibles correspondants, et c'est aussi du pH que dépend l'effet plus ou moins grand de la précipitation.

Tout comme dans le cas des hydroxydes, la valeur de pH, nécessaire à obtenir une précipitation pratiquement complète d'un sel difficilement soluble d'un acide faible quelconque, dépend avant tout de la valeur du produit de solubilité de cet acide. Pour une petite valeur de Kps on n'a également besoin que d'une petite concentration en ion qui provoque la précipitation. Par conséquent, l'effet de la précipitation complète du sel (pour une faible valeur du Kps) peut souvent être obtenu même dans un milieu fortement acide, c'est-à-dire pour une faible valeur du pH. Ainsi, d'après l'analyse qualitative on sait que la précipitation intégrale des sulfures des cations des groupes analytiques IV et V, pour lesquels la valeur de Kps est inférieure

à 10^{-29}, est déjà obtenue dans un milieu où l'acidité est relativement forte, plus précisément pour un pH = 0,5. Au contraire, pour la précipitation des sulfures des cations du groupe III dont les valeurs de Kps varient entre 10^{-15} et 10^{-23}, il faut créer un milieu neutre ou alcalin (pH$\gg$7).

Outre les valeurs de Kps des constantes de dissociation des acides faibles correspondants ont aussi une grande importance. Plus ces constantes sont faibles, d'autant plus complètement les ions du précipitant se combinent aux ions H^+ et d'autant plus la valeur de pH à créer doit être grande pour obtenir une précipitation pratiquement complète du sel. Ainsi, par exemple, étant donné que l'acide carbonique ($K_1 = 4{,}3\cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5{,}6\cdot 10^{-11}$) est beaucoup plus faible que l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 5{,}9\cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6{,}5\cdot 10^{-5}$), la précipitation de l'ion Ca^{++} sous forme de $CaCO_3$ doit se produire avec une valeur du pH beaucoup plus élevée que cela n'est nécessaire pour sa précipitation sous forme de CaC_2O_4, bien que les valeurs de leur Kps soient du même ordre ($Kps_{CaCO_3} = 4{,}8\cdot 10^{-9}$; $Kps_{CaC_2O_4} = 2{,}6\cdot 10^{-9}$). Il n'est pas difficile de s'en convaincre en recourant à des calculs semblables à ceux qui ont été utilisés ci-dessus pour les hydroxydes. Le fait que les composés précipités soient des sels des diacides entraîne une certaine complication dans ce calcul. Conformément à la dissociation par degré de ces acides, le processus inverse de combinaison de ces anions avec des ions H^+ se produit également par degré, par exemple:

$$CO_3^{--} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- \quad (K_2 = 5{,}6\cdot 10^{-11})$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \quad (K_1 = 4{,}3\cdot 10^{-7})$$

Attendu que l'ion HCO_3^- a une constante de dissociation considérablement plus faible que l'acide H_2CO_3, la plus grande partie des ions CO_3^{--} introduits par un excès de réactif, se transforment en ions HCO_3^-, en général ce n'est qu'une petite partie de ces derniers qui forment ensuite les molécules non dissociées de H_2CO_3. On peut se rendre compte de l'importance de cette partie non dissociée à partir de l'équation:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

ou par

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad (3)$$

L'équation (3) montre que pour $K_1 \gg [H^+]$ la concentration en ions HCO_3^- doit être plusieurs fois supérieure à la concentration des molécules non dissociées de H_2CO_3. Dans ce cas il est possible de négliger la formation de molécules de H_2CO_3, sans commettre d'er-

reur notable, c'est-à-dire que l'on peut admettre:

$$[CO_3^{--}]+[HCO_3^-] \approx C \quad (4)$$

où C est la concentration totale du précipitant dans la solution à la fin de la précipitation.

De cette manière, on peut concevoir le plan à résoudre des problèmes de ce type: en utilisant l'équation pour trouver la concentration K_2 de l'acide, ainsi que l'équation (4), nous trouvons tout d'abord les valeurs de $[H^+]$ et de pH de la solution. En introduisant la valeur de $[H^+]$ trouvée dans l'équation (3), nous vérifions l'hypothèse d'après laquelle on peut négliger la formation de molécules de H_2CO_3. S'il s'avère que $K_1 \gg [H^+]$, on peut estimer que la valeur de pH obtenue est exacte.

Ce qui a été exposé ci-dessus est illustré par les exemples numériques suivants.

Exemple 1. Pour quel pH obtient-on une précipitation pratiquement complète de l'ion Ca^{++} sous forme de $CaCO_3$ dans une solution contenant 0,01 équivalent-gramme (c'est-à-dire 0,005 ion-g) de Ca^{++} au cas où l'on utilise un excès de précipitant égal à 1,5 fois la quantité nécessaire et le volume total de la solution de 100 ml?

S o l u t i o n. Nous trouvons d'abord la valeur de C, c'est-à-dire celle de l'excès de précipitant dans la solution par mol/l. Pour précipiter 0,005 ion-g de Ca^{++}, il faudra autant de moles de précipitant, par exemple de $(NH_4)_2CO_3$; compte tenu de l'excès égal à 1,5 fois la quantité nécessaire on aura besoin de 0,0075 mole. Par conséquent, l'excès de précipitant est égal à 0,0025 mole dans 100 ml. En ramenant ces résultats à un litre de solution, on obtient $0{,}025 = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M*. Telle sera la concentration de précipitant quand la précipitation sera terminée. Telle serait également la concentration en ions CO_3^{--} s'ils restaient tous libres. Toutefois, en réalité, une partie d'entre eux se transforment en anions HCO_3^- et une autre partie en molécules H_2CO_3. Si l'on néglige la formation de molécules H_2CO_3, on peut écrire:

$$[CO_3^{--}]+[HCO_3^-] \approx 2{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

Pour que la précipitation de Ca^{++} soit pratiquement complète, il est nécessaire que la concentration d'ions CO_3^{--} ne soit pas inférieure à la valeur de:

$$[CO_3^{--}]=\frac{Kps_{CaCO_3}}{[Ca^{++}]}=\frac{4{,}8 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}}=4{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

En mettant la valeur trouvée pour $[CO_3^{--}]$ dans l'équation écrite ci-dessus, nous avons:

$$[HCO_3^-]=2{,}5 \cdot 10^{-2}-4{,}8 \cdot 10^{-3}=2 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

Connaissant les concentrations en ions CO_3^{--} et en ions HCO_3^-, nous calculons la concentration recherchée des ions $[H^+]$ à partir de l'équation de la constante de dissociation de H_2CO_3 du deuxième degré:

$$K_2=\frac{[H^+] \cdot [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]}=5{,}6 \cdot 10^{-11}$$

Nous obtenons alors:

$$[H^+]=\frac{5{,}6 \cdot 10^{-11} \cdot [HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]}=\frac{5{,}6 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{4{,}8 \cdot 10^{-3}}=2{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ ion-g/l}$$

Par conséquent:

$$pH = -\log 2,3 \cdot 10^{-10} = -(0,4-10) = 9,6$$

De cette manière, pour que la précipitation de $CaCO_3$ soit complète, on l'effectue en milieu alcalin (le pH est 9,6).

Vérifions maintenant l'exactitude de l'hypothèse d'après laquelle on peut négliger la formation de molécules non dissociées de H_2CO_3:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

ou

$$\frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{2,3 \cdot 10^{-10}} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \approx 2000$$

De cette manière, à un pH donné la concentration en ions HCO_3^- est d'environ 2000 fois supérieure à la concentration en molécules de H_2CO_3. Nous avions par conséquent le droit de négliger la formation de molécules de H_2CO_3.

Exemple 2. Résoudre un problème analogue à celui qui a été cité dans l'exemple 1, pour le cas de la précipitation de l'ion Ca^{++} sous forme de CaC_2O_4.

S o l u t i o n. La concentration du précipitant à la fin de la précipitation est comme auparavant égale à $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Par conséquent, en négligeant la formation de molécules de $H_2C_2O_4$, nous pouvons écrire:

$$[C_2O_4^{--}] + [HC_2O_4^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

Pour obtenir une précipitation pratiquement complète, il faut que:

$$[C_2O_4^{--}] = \frac{Kps_{CaC_2O_4}}{[Ca^{++}]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

D'où

$$[HC_2O_4^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} - 2,6 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

Pour cette raison:

$$[H^+] = \frac{K_2 \cdot [HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{--}]} = \frac{6,4 \cdot 10^{-5} \cdot 2,2 \cdot 10^{-2}}{2,6 \cdot 10^{-3}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

et

$$pH = -\log 5 \cdot 10^{-4} = -(0,7-4) = 3,3$$

Ainsi, la précipitation complète de CaC_2O_4 est déjà obtenue dans un milieu modérément acide (pour le pH $\gg$ 3,3). Cette conclusion est entièrement confirmée par l'expérience: on obtient en général la précipitation de CaC_2O_4 avec pH 4.

Vérifions le résultat obtenu:

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{5,9 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-4}} \approx 100$$

Dans le cas considéré on peut aussi admettre que le résultat est suffisamment précis parce qu'avec pH 3,3 la concentration en anions $HC_2O_4^-$ est d'environ 100 fois supérieure à la concentration en molécules non dissociées de $H_2C_2O_4$.

Les calculs examinés ci-dessus illustrent l'importance des valeurs des constantes de dissociation d'un acide faible dont on cherche

à précipiter le sel. Plus ces valeurs sont petites, c'est-à-dire plus l'acide est faible, d'autant plus il est nécessaire de créer une grande valeur de pH pour obtenir une précipitation pratiquement complète du sel donné. Ces calculs montrent également qu'on peut obtenir un résultat admissible de manière relativement simple, c'est-à-dire en négligeant la formation de molécules non dissociées de l'acide faible. Toutefois, on ne peut toujours accepter une telle simplification. Les exemples suivants montrent comment il faut agir dans les cas où cette simplification est inadmissible.

Exemple 3. Pour quelle valeur du pH obtient-on une précipitation pratiquement complète des ions Fe^{++} par l'acide sulfhydrique, si on le fait réagir dans les conditions citées dans les exemples précédents ?

Solution. On admet qu'un excès de précipitant à la fin de la précipitation est égal à $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Si, à partir de la valeur de Kps_{FeS} ($3,2 \cdot 10^{-18}$) et de la valeur de la constante de dissociation de l'acide sulfhydrique ($K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ et $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$), en négligeant la formation de molécules non dissociées de H_2S, nous calculons la valeur cherchée de $[H^+]$ par le procédé décrit ci-dessus, nous obtiendrons: $[H^+] = 9,4 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l et pH = 5. Vérifions toutefois si l'on peut négliger la formation de molécules de H_2S.

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{[K_1]}{[H^+]} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{9,4 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^{-3} = 0,0006$$

Dans ce cas il se forme donc beaucoup plus de molécules de H_2S que d'ions HS^-; par conséquent, nous n'avions pas le droit de négliger la formation de ces molécules. Au contraire, on pourrait négliger ici la formation d'ions HS^-. En le faisant, on obtient:

$$[S^{--}] + [H_2S] = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

Mais la valeur de $[S^{--}]$ est très petite par comparaison à $2,5 \cdot 10^{-2}$. En effet:

$$[S^{--}] = \frac{Kps_{FeS}}{[Fe^{++}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-18}}{10^{-6}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ ion-g/l}$$

Pour cette raison:

$$[S^{--}] + [H_2S] \approx [H_2S] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

A partir des valeurs calculées de $[S^{--}]$ et de H_2S et de l'équation:

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{[H_2S]} = K_1 \cdot K_2 = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

nous trouvons que:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6,8 \cdot 10^{-23} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{3,2 \cdot 10^{-12}}} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

et

$$pH = -\log 7,3 \cdot 10^{-7} = -(0,86 - 7,0) = 6,14$$

Etant donné que la valeur de pH obtenue diffère fortement de celle que l'on a trouvée auparavant, il n'est pas inutile de vérifier de nouveau si l'on pouvait négliger la formation d'ions HS^-:

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{7,3 \cdot 10^{-7}} = 0,078$$

Comme la concentration en $[HS^-]$ est considérablement inférieure à la concentration en H_2S, même au pH 6,14, l'admission se justifie, et l'on peut estimer que le résultat trouvé est exact.

Exemple 4. Résoudre un problème analogue à celui de l'exemple 3, cette fois-ci pour une précipitation de MnS ($Kps = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$).

S o l u t i o n. Si l'on estime que l'excès de précipitant est égal à $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ moles et si l'on néglige la formation de molécules non dissociées de H_2S, on a:

$$[S^{--}]+[HS^-]=2{,}5 \cdot 10^{-2}$$

On en déduit de manière habituelle que:

$$[H^+] = 2{,}1 \cdot 10^{-8} \text{ et le pH} = 7{,}68$$

Vérifions si l'on peut négliger la formation de molécules non dissociées de H_2S:

$$\frac{H_2S}{[HS^-]}=\frac{[H^+]}{K_1}=\frac{2{,}1 \cdot 10^{-8}}{5{,}7 \cdot 10^{-8}}=0{,}37$$

Par conséquent, dans ce cas négliger la formation de molécules non dissociées de H_2S est également inadmissible. Toutefois, on ne peut ici négliger non plus la formation d'ions HS^- qui se forment en quantité environ trois fois plus grande que les molécules de H_2S. Dans ces cas on peut procéder de manières différentes.

1. D'après l'équation citée plus haut, on voit que $[H_2S] = 0{,}37\ [HS^-]$. Compte tenu de cela, on peut écrire:

$$[S^{--}]+[H_2S]+[HS^-]=[S^{--}]+[HS^-]+0{,}37[HS^-]=2{,}5 \cdot 10^{-2}$$

où

$$[S^{--}]=\frac{Kps_{MnS}}{[Mn^{++}]}=\frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}}=1{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ ion-g/l}$$

Il en découle que $0{,}37\ [HS^-] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ et que $[HS^-]=1{,}8 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l.

En plaçant cette valeur dans l'équation pour K_2 de l'acide sulfhydrique, nous obtiendrons à titre de deuxième approximation:

$$[H^+]=\frac{K_2[HS^-]}{[S^{--}]}+\frac{1{,}2 \cdot 10^{-15} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-2}}{1{,}4 \cdot 10^{-9}}=1{,}5 \cdot 10^{-8}$$

et

$$pH=7{,}8$$

2. On peut également opérer un calcul plus exact sans faire intervenir aucune simplification. Pour cela, ayant trouvé la valeur de $[S^{--}]$ égale à $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ ion-g/l, nous exprimons par cette valeur la concentration cherchée en ions $[H^+]$, ainsi que les valeurs de $[HS^-]$ et de H_2S:

$$[HS^-]=\frac{[H^+] \cdot [S^{--}]}{K_2}=\frac{[H^+] \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-9}}{1{,}2 \cdot 10^{-15}}=1{,}17 \cdot 10^{6}[H^+] \qquad (1)$$

$$[H_2S]=\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{K_1 \cdot K_2}=\frac{[H^+]^2 \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-9}}{6{,}8 \cdot 10^{-23}}=2{,}06 \cdot 10^{13} \cdot [H^+]^2 \qquad (2)$$

En plaçant les valeurs obtenues de $[S^{--}]$, de $[HS^-]$ et de $[H_2S]$ dans l'équation:

$$[S^{--}]+[HS^-]+[H_2S]=2{,}5 \cdot 10^{-2}$$

nous obtenons:

$$1,4\cdot10^{-9}+1,17\cdot10^{6}[H^+]+2,06\cdot10^{13}[H^+]^2=2,5\cdot10^{-2}$$

En réduisant le résultat obtenu au volume utilisé dans l'expérience et en divisant tous les membres de l'équation par le coefficient de $[H^+]^2$, c'est-à-dire par $2,06\cdot10^{13}$, nous établissons l'équation du second ordre:

$$[H^+]^2+5,68\cdot10^{-8}[H^+]+1,21\cdot10^{-15}=0 \quad (3)$$

Après avoir résolu cette équation, nous avons:

$$[H^+]=-2,84\cdot10^{-8}+\sqrt{8,10\cdot10^{-16}+1,21\cdot10^{-15}}=1,65\cdot10^{-8}\ \text{ion-g/l}$$

et

$$pH=7,78$$

De cette manière, la méthode de solution plus exacte a fourni presque le même résultat que la méthode approchée où l'on tenait compte de la formation de H_2S.

Evidemment, ici aussi tous les résultats obtenus par les calculs ne sont qu'approximatifs étant donné qu'on ne tient pas compte des coefficients d'activité des ions. De plus, les valeurs mêmes du Kps de certains sels ne sont pas déterminées avec une précision suffisante. Pourtant, l'ordre des valeurs de pH est tout à fait correct et, pour cette raison, ces calculs présentent un intérêt pour l'analyse pratique. Il faut se rappeler que ces calculs ne fournissent qu'une valeur *minimum* de pH pour laquelle on obtient une précipitation pratiquement totale. Pour des valeurs de pH supérieures, cette précipitation est encore plus complète (bien que cela ne se produise pas toujours).

Précipitation des sels difficilement solubles des acides forts. Les sels difficilement solubles des monoacides forts (par exemple AgCl, AgBr, AgI, etc.) sont précipités par les anions de ces acides, c'est-à-dire par les ions Cl^-, Br^-, I^-, etc. Ceux-ci ne se combinent évidemment pas aux ions H^+ parce que HCl, HBr, HI, etc., en tant qu'acides forts se dissocient presque à fond dans les solutions aqueuses. Pour cette raison, l'intégralité de la précipitation des sels difficilement solubles de ces acides (contrairement à ce qui se produit pour les sels des acides faibles) ne dépend presque pas du pH de la solution. S'il faut quand même tenir compte de l'influence d'un excès d'acide, ce n'est que parce que l'effet de sel augmente à cause de la présence de cet excès et aussi parce que, dans certains cas, des cations des sels fixent les anions des acides en donnant lieu à la formation des complexes, par exemple:

$$AgCl+HCl=H[AgCl_2]$$

ce qui entraîne une augmentation de solubilité du sel donné (AgCl).

Dans le cas de la précipitation des sulfates difficilement solubles, les choses se présentent de façon quelque peu différente étant donné que H_2SO_4 se dissocie presque à fond pour le premier degré, c'est-à-

dire avec formation d'ions H^+ et HSO_4^-. Au contraire, la dissociation lors du deuxième degré

$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{--}$$

bien qu'elle se produise dans des proportions très considérables vu que la valeur K_2 est élevée ($1{,}2 \cdot 10^{-2}$), ne s'effectue pas complètement. On en déduit que pour une valeur de Kps du précipité, qui n'est pas trop faible, et en présence d'une concentration suffisamment grande des ions H^+ ceux-ci peuvent fixer les ions SO_4^{--} avec formation d'anions HSO_4^-. Par conséquent, il est impossible de ne pas prendre en considération le pH de la solution lors de la précipitation des sulfates. Dans les solutions acides, les sulfates difficilement solubles doivent se précipiter moins intégralement que dans les solutions neutres ou alcalines. Ceci est perceptible surtout dans le cas des sulfates les plus solubles, tels que par exemple $CaSO_4$ (Kps $= 6{,}1 \cdot 10^{-5}$), $SrSO_4$ (Kps $= 2{,}8 \cdot 10^{-7}$) et $PbSO_4$ (Kps $= 2{,}2 \cdot 10^{-8}$). L'augmentation de solubilité sous l'action des ions H^+ peut aussi être observée pour $BaSO_4$ (Kps $= 1{,}1 \cdot 10^{-10}$), sulfate le plus difficilement soluble. Les données au sujet de la solubilité de $BaSO_4$ dans les solutions de HNO_3 sont les suivantes:

Concentration de HNO_3 (mol/l)	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Solubilité de $BaSO_4$ (millimol/l)					
à 19°	0,9	1,2	3,9	7,7	11,9
Idem, à 100°	7,7		26,5	41,6	

On procède à la précipitation de $BaSO_4$ en partant des solutions acides, ce qui favorise la formation d'un précipité comportant des cristaux plus gros (§ 25). Quant à l'augmentation de solubilité du précipité due à la présence d'acide, elle est éliminée par addition d'un excès de précipitant, qui est ajouté lorsque la précipitation est terminée.

§ 23. Influence des phénomènes de formation des complexes sur l'intégralité de la précipitation. Dissimulation

On a démontré ci-dessus que l'influence de la valeur de pH sur la précipitation des électrolytes difficilement solubles est basée sur la diminution de concentration en ion précipitant par suite de la fixation de cet ion par les ions H^+. Si cette diminution est tellement importante que la valeur de Kps du composé à précipiter n'est plus atteinte, il ne se produit aucune précipitation. Il est à noter que non seulement la valeur de la concentration en ion précipitant joue un rôle important dans l'équation du produit de solubilité, mais aussi la concentration en ion précipité. Si on diminue la concentration en

ion précipité dans la solution en le fixant par un ion complexe quelconque peu dissocié, on peut évidemment rendre la précipitation incomplète ou même l'empêcher totalement. Pour cela, il est nécessaire que le produit des concentrations des ions correspondants de la solution devienne inférieur à la valeur de Kps du composé à précipiter.

L'opération qui consiste à empêcher la précipitation d'ions quelconques en les fixant dans des complexes peu dissociés est appelée dissimulation. La dissimulation est couramment employée dans la pratique d'analyse.

On utilise souvent la dissimulation dans l'analyse qualitative quand il faut découvrir tel ou tel ion en présence d'ions gênant la réaction. Dans ce cas, en associant ces ions dans des complexes, nous abaissons par là même leur concentration dans la solution à un tel point qu'ils ne gênent déjà plus la recherche de l'ion qui nous intéresse. Par exemple, lors de la recherche de Co^{++} sous forme de thiocyanate complexe $[Co(CNS)_4]^{--}$ les ions Fe^{+++}, qui forment avec les ions CNS^- un composé de coloration intense, doivent être éliminés de la solution. Pour cette raison, quand on est en présence d'ions Fe^{+++} dans la solution, on y ajoute NH_4F (ou NaF) qui les engage dans un complexe stable FeF_6. Les ions Fe^{+++} peuvent aussi être fixés par l'acide tartrique ou l'acide citrique associés à la solution. Ces acides forment avec l'ion Fe^{+++} des complexes assez stables (c'est-à-dire peu dissociés).

Dans l'analyse quantitative on utilise aussi couramment la même dissimulation des ions qui pourraient gêner la détermination de tel ou tel ion. Par exemple, étant donné que la précipitation de l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime est faite en milieu alcalin, la découverte du nickel est gênée par la présence d'ions Fe^{+++} qui forment dans ces conditions le précipité de $Fe(OH)_3$. Pour empêcher la formation de celui-ci, on opère la précipitation en présence de quantités suffisantes d'acide tartrique. L'addition de cet acide (ou d'un excès d'acide oxalique) dissimule également l'ion Fe^{+++} lors de la détermination de Ca^{+++}, etc.

Il est évident que par dissimulation nous obtenons le même effet que par précipitation de l'ion gênant sous forme de tel ou tel composé difficilement soluble; dans ce dernier cas, nous diminuons si fortement la concentration en cet ion qu'il ne précipite plus sous l'action du réactif donné et que, par conséquent, il ne gêne plus la précipitation. Toutefois, le but est atteint beaucoup plus facilement et beaucoup plus rapidement par la dissimulation étant donné qu'avec cette méthode il ne faut plus filtrer la solution et laver le précipité; tout ce procédé se réduit à l'addition « d'un agent de dissimulation » correspondant (par exemple, de NaF, de l'acide tartrique, etc.). Examinons maintenant les facteurs dont dépend la possibilité de dissimulation de tel ou tel ion. Il faut d'abord mettre en évidence

l'influence de ces deux facteurs qui ont déjà été évoqués lors de la question de l'effet du pH sur le degré de précipitation plus ou moins complète, à savoir: de la valeur de Kps du composé à précipiter et de la constante de dissociation du produit de réaction (c'est-à-dire de l'ion complexe qui est en train de se former).

Il est évident que plus la valeur de Kps du composé dont on veut prévenir la précipitation est grande, plus il est facile d'y parvenir étant donné que pour que la valeur de Kps du précipité ne soit pas atteinte, d'autant moins il faut affaiblir la concentration en ion fixé dans le complexe. Au contraire, pour éviter la formation d'un précipité très difficilement soluble, il convient de diminuer très fortement la concentration en ion correspondant.

D'autre part, la baisse de concentration en ion donné à l'addition de tel ou tel agent dissimulant dépend du degré de dissociation de l'ion complexe qui est en train de se former. Comme on le sait, la dissociation des complexes peut être caractérisée par la valeur dite la constante d'instabilité ($K_{inst.}$). Par exemple, dans le cas des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ et $[Ag(CN)_2]^-$, dissociés d'après les équations:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

les constantes d'instabilité sont égales à:

$$K_{inst.} = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6{,}8\cdot10^{-8}$$

$$K_{inst.} = \frac{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1\cdot10^{-21}$$

De la comparaison des valeurs de $K_{inst.}$ des deux complexes il apparaît clairement qu'à la suite de l'addition de cyanure de potassium à une solution de sel d'argent, toutes les autres conditions étant égales, la concentration en ions Ag^+ diminuera beaucoup plus fortement qu'à la suite de l'addition de NH_3. Autrement dit, l'action de dissimulation de KCN sera beaucoup plus forte que celle de NH_3. L'expérience confirme cette conclusion. Ainsi, en ajoutant KCN, on peut prévenir le dépôt de précipités de AgCl, AgBr, AgI; ce n'est que Ag_2S, le moins soluble des sels d'argent, qui se dépose sous forme de précipité en présence de KCN. Au cas où l'on ajouterait de NH_3, on empêcherait seulement la précipitation de AgCl qui est le plus soluble parmi les sels cités. Les autres sels, c'est-à-dire AgBr, AgI et Ag_2S, se déposeront même en présence d'ammoniac.

Outre les facteurs examinés, il convient également de mentionner l'influence d'un excès d'agent de dissimulation. Plus sa concentration dans la solution est forte, plus le degré de dissociation du complexe est abaissé et, par conséquent, plus la concentration en ion

fixé est faible. Par exemple, le calcul montre que lors de l'utilisation d'une quantité de KCN correspondant à l'équation de la réaction, le précipité de AgI doit se déposer sous l'action de KI. Et c'est seulement parce qu'en fait nous ajoutons toujours un certain excès de KCN que l'ion Ag^+ se trouve dissimulé.

Enfin, la valeur du pH de la sol u tion joue un rôle important dans la dissimulation tout comme dans la précipitation. On peut observer cela dans tous les cas où les ligands dans un ion complexe donné sont des molécules ou des ions capables de s'unir avec les ions H^+. Telles sont, par exemple, les molécules d'ammoniac qui forment avec les ions H^+ des cations NH_4^+, tels sont aussi les anions des acides faibles comme, par exemple, l'acide cyanhydrique, l'acide tartrique, l'acide citrique, la diméthylglyoxime, etc. Dans tous ces cas, l'augmentation de concentration des ions hydrogène, c'est-à-dire la diminution du pH de la solution, s'accompagne d'une décomposition du complexe et rend impossible la dissimulation des cations correspondants. Nous rencontrons couramment des cas pareils dans l'analyse qualitative. Ainsi, par exemple, l'acidification d'une solution ammoniacale qui contient un sel complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$ provoque la décomposition de l'ion complexe par suite de la réaction:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+$$

Vu que les ions Cl^- sont également présents dans la solution, le produit de solubilité de AgCl sera dépassé et le sel se déposera sous forme de précipité. Comme on le sait, ce phénomène est utilisé pour la découverte des ions Ag^+ et Cl^-. De même, si on acidifie les solutions, de coloration bleu foncé, de sels complexes de cuivre en présence d'ammoniac, d'acide tartrique ou de glycérine, la couleur indiquée disparaît et est remplacée par une teinte bleu pâle, caractéristique des cations Cu^{++}. Cela témoigne de la destruction des ions complexes sous l'influence des ions H^+. Par conséquent, pour réaliser la dissimulation dans tous les cas susmentionnés, il faut obtenir une valeur de pH suffisamment élevée.

On a déjà indiqué que la dissimulation des ions gênants facilite très fortement la marche de l'analyse puisqu'on évite de telle manière la nécessité d'éliminer ces ions par voie de précipitation (méthode qui demande beaucoup de travail et de temps!). Mais les phénomènes de formation des complexes peuvent aussi rendre l'analyse plus difficile. Cela se manifeste, par exemple, lorsque la solution étudiée contient des substances ou des ions qui peuvent fixer, sous forme de complexes, l'ion à déterminer et empêcher ainsi sa précipitation. C'est le cas de nombreux composés organiques dont les molécules contiennent des groupements hydroxyles et carboxyles, par exemple certains acides organiques (oxalique, tartrique, citrique, etc.), divers sucres, etc. Si ces corps sont présents dans la solution, on peut

les éliminer par oxydation en CO_2 et H_2O. Nous avons déjà cité (p. 82) un autre cas de difficulté dû à la formation des complexes lors des déterminations gravimétriques. Il se produisait un accroissement de solubilité du corps à précipiter par suite de la formation des complexes avec un excès d'ion précipitant. Ce phénomène, dans certains cas, se manifeste sous une forme très aiguë. Ainsi, dans le cas de la précipitation de HgI_2 (fig. 13), la solubilité du précipité augmente dès que l'on ajoute le moindre excès de précipitant. Pour cette raison, il est impossible d'utiliser HgI_2 dans l'analyse gravimétrique. Sur la même fig. on a indiqué une courbe qui montre la variation de solubilité de $BaSO_4$ en fonction d'un excès de précipitant. Dans ce cas, il n'y a pas de formation des complexes et, conformément à la règle du produit de solubilité, la solubilité de $BaSO_4$ diminue. Dans la majorité des cas que l'on rencontre dans la pratique, ces courbes ont l'apparence de celle qui est tracée en pointillé sur la fig. 13. Au début, la solubilité de la plupart des précipités diminue en fonction d'un excès de précipitant (bien que cette diminution ne soit pas aussi forte qu'elle devrait être d'après la règle du produit de solubilité sous sa forme simplifiée), ensuite, après avoir passé par un minimum, la solubilité augmente à nouveau sous l'influence de la formation des complexes, de l'effet de sel et pour d'autres raisons*. C'est précisément d'après les courbes étudiées que l'on a énoncé la règle empirique suivant laquelle on recommande d'employer pour la précipitation une quantité de précipitant égale à 1,5 fois la quantité nécessaire. L'exemple de HgI_2 montre toutefois que cette règle n'est pas toujours applicable.

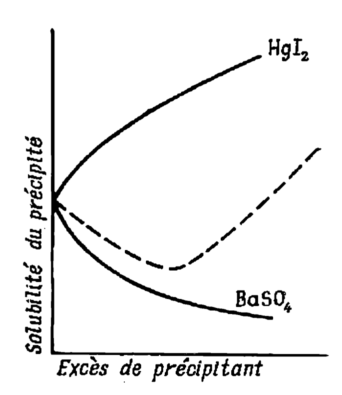


Fig. 13. Variation de la solubilité des précipités en fonction d'un excès de précipitant

§ 24. Précipités amorphes et cristallins

Même dans l'analyse qualitative, il faut se préoccuper de créer des conditions déterminées permettant d'obtenir la précipitation. Ainsi, les cations du groupe III sont précipités par le sulfure d'ammonium en présence de sel ammoniacal et dans une solution chauffée afin d'éviter la formation d'une solution colloïdale de sulfures (ou

* Voir, par exemple, les données sur la solubilité de AgCl dans les solutions de NaCl, citées p. 83.

d'hydroxydes). De même, lorsqu'on isole l'ion Ba^{++} des ions Sr^{++} et Ca^{++} par action de $K_2Cr_2O_7$, il faut opérer la précipitation dans une solution chauffée, en ajoutant le précipitant goutte à goutte, sinon les cristaux de $BaCrO_4$ formés sont parfois tellement fins qu'ils passent à travers les pores du filtre. L'addition lente de précipitant est également indispensable pour obtenir un précipité cristallin de $MgNH_4PO_4$, etc.

Il est incontestable que le problème des conditions optima de précipitation a une importance encore plus grande pour les déterminations quantitatives étant donné que dans ce cas toute perte de substance est tout à fait inadmissible. Pour cette raison, il est indispensable d'examiner ce problème plus en détail.

Voyons tout d'abord le phénomène de formation des précipités. Ce phénomène est incontestablement plus compliqué qu'on pourrait s'y attendre en se basant sur l'équation de la réaction. Ainsi, à en juger d'après l'équation

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = \downarrow BaSO_4$$

on pourrait croire que pour la formation de sulfate de baryum il suffit que deux ions se rencontrent dans la solution: ion Ba^{++} et ion SO_4^{--}, mais cela ne se produit évidemment pas ainsi. $BaSO_4$ se dépose sous forme de cristaux, et un réseau cristallin ne peut être édifié à partir de deux ions. Il faut, par conséquent, que ce ne soient pas deux ions qui se rencontrent, mais une quantité assez grande de ces ions. De plus, il faut qu'ils se trouvent sous un rapport et une disposition spatiale convenables. Evidemment, au début, ce ne sont pas des cristaux assez gros qui se forment, composés d'un énorme nombre d'ions, et qui se déposent sous forme de précipité, mais de très petits *germes de cristaux* appelés encore *particules primaires* dont les dimensions sont caractéristiques des systèmes colloïdaux (1 à 100 mμ)*. Comme on le sait, des particules aussi ténues ne se déposent pas sous forme de précipité. Pour que la précipitation ait lieu, il est indispensable que les particules en question parviennent à grandir.

Conformément aux propriétés individuelles des composés précipités, et, en premier lieu, à leur solubilité, ainsi qu'aux conditions de leur précipitation, le phénomène d'augmentation des particules primaires peut se produire suivant deux voies différentes. A cause de cela on obtient tantôt des précipités cristallins, tantôt des précipités amorphes.

Quand *il se forme des précipités cristallins*, l'addition de chaque portion de précipitant ne provoque pas immédiatement de formation de germes de cristaux, et la substance à précipiter subsiste un certain temps dans la solution sursaturée. Lorsqu'on ajoute progressivement

* Rappelons que 1mμ (millimicron) est égal à 10^{-6} mm.

le précipitant, le dégagement de la substance de la solution sursaturée se produit essentiellement à la surface des germes de cristaux formés. Ces germes augmentent progressivement et donnent en fin de compte un précipité cristallin, composé d'un nombre relativement faible de cristaux assez gros.

C'est ainsi que la précipitation se produit en général dans les cas où la solubilité du précipité n'est pas trop faible et, en particulier, où l'on a pris des mesures nécessaires pour augmenter cette solubilité par chauffage ou par addition de tels ou tels réactifs, par exemple des acides.

S'il n'en est pas ainsi, on observe le phénomène *de formation des précipités amorphes*. Dans ce cas, l'addition de chaque portion de précipitant provoque l'apparition immédiate dans le liquide d'une énorme quantité de germes de cristaux extrêmement petits. Ceux-ci augmentent non pas à la suite du dépôt à leur surface de la substance correspondante, mais par suite de leur accollement qui donne naissance à des macles plus importants, tombant au fond du récipient à cause de leur poids. Autrement dit, *il se produit la coagulation de la solution colloïdale qui a été initialement formée*. Conformément à ce processus, les précipités amorphes ont une surface totale énorme et, pour cette raison, adsorbent beaucoup plus fortement les diverses matières étrangères de la solution que ne le font les précipités cristallins. D'autre part, parce que la liaison entre les différents germes de cristaux des macle sobtenues est relativement peu solide, ces agrégats cristallins peuvent se décomposer à nouveau avec formation de solution colloïdale.

Comme on le voit d'après ce qui a été exposé ci-dessus, il n'est pas tout à fait exact d'affirmer que ce type de précipité est un précipité amorphe. Il serait plus juste de dire que ces précipités sont « des précipités cristallins latents », étant donné qu'ils se forment à partir de cristaux, bien que ces derniers soient extrêmement ténus. En effet, dans la majorité des cas, on peut prouver expérimentalement la présence d'un réseau cristallin dans les précipités amorphes en les étudiant aux rayons X et parfois même en les examinant au microscope.

Les substances très peu solubles forment très facilement des précipités amorphes. Tels sont, par exemple, les sulfures ou les hydroxydes des métaux, l'acide silicique, etc. A cause de leur très faible solubilité, l'addition, même très réduite, de précipitant provoque dans ce cas un dépassement considérable de la valeur de Kps, ce qui favorise la formation accélérée d'une grande quantité de germes cristallins. Au contraire, dans des précipités plus solubles la valeur du produit de solubilité n'est pas aussi fortement dépassée. Cela favorise la formation d'une solution sursaturée et provoque, comme cela a été indiqué ci-dessus, le dépôt du précipité cristallin.

Tel ou tel type de précipité n'est pas seulement lié aux propriétés individuelles de la substance, mais il dépend également des conditions de précipitation. Ainsi, par exemple, lors de la précipitation dans des solutions aqueuses diluées $BaSO_4$ se dépose sous forme d'un précipité cristallin. Si, toutefois, on le fait précipiter dans un mélange d'eau et de 30 à 60 % d'alcool, qui abaisse fortement la solubilité du sulfate de baryum, il se forme une solution colloïdale ou un précipité amorphe. D'autre part, en faisant précipiter des sulfures en présence de pyridine C_5H_5N, E. Ostrooumov a obtenu certains de ces sulfures sous forme de cristaux. Il découle de ses recherches que par voie expérimentale n'importe quelle substance peut être obtenue sous forme de précipité cristallin ou de précipité amorphe. Cependant, la formation de l'une de ces deux formes est en général due à des conditions qui ne sont pas compatibles avec les déterminations quantitatives. Pour cette raison, en fonction des propriétés individuelles des combinaisons qui se forment, on obtient lors de l'analyse les unes sous forme de précipités cristallins et les autres sous forme de précipités amorphes. Le travail de l'analyste consiste à créer des conditions telles que le précipité qui se dépose soit celui qui est le plus commode pour le traitement ultérieur, c'est-à-dire pour la filtration et le lavage.

Les conditions optima de précipitation diffèrent fortement d'une situation à l'autre dans le cas où il peut se former des précipités amorphes ou cristallins. Examinons tout d'abord les conditions de formation des précipités cristallins*.

§ 25. Conditions de formation des précipités cristallins

Beaucoup de précipités cristallins (par exemple $BaCrO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4, etc.) sont obtenus parfois sous forme de particules tellement fines que celles-ci passent à travers les pores du filtre, et le filtrat obtenu est trouble. Souvent on n'arrive pas à éliminer ce trouble même en répétant plusieurs fois la filtration à travers le même filtre. Pour éviter le passage du précipité à travers le filtre et les pertes dues à cet entraînement, il est indispensable de créer des conditions dans lesquelles les précipités seraient obtenus sous forme de particules cristallines assez grosses.

Ceci est également commode à d'autres points de vue: de tels précipités se déposent rapidement sur le fond du récipient; lors de la filtration ils n'obturent pas les pores du filtre et, comme ils ont une surface peu développée, ils adsorbent moins les substances étrangères

* La théorie de ce processus a été élaborée pour la première fois à la fin du XVIII[e] siècle par le savant russe T. Lovitz.

de la solution que ne le font les particules cristallines à petits grains et, en particulier, les précipités amorphes.

Quelles sont donc les conditions qui favorisent le dépôt de précipités à particules cristallines importantes ?

Compte tenu de tout ce qui a été exposé au § 24 sur le mécanisme de la formation des précipités cristallins, il n'est pas difficile de répondre à cette question. *Il est clair qu'on doit organiser la précipitation de telle manière que la solution reste tout ce temps-là à l'état le moins sursaturé possible par rapport au corps à précipiter*, c'est-à-dire qu'il faut ne pas trop dépasser la valeur du produit de solubilité. En effet, une forte saturation de la solution favorise la formation accélérée d'une grande quantité de nouveaux germes de cristaux qui, on le comprend, n'auront pas le temps de grossir suffisamment jusqu'à la fin de la précipitation. Au contraire, en cas de cristallisation d'une solution faiblement sursaturée, il se forme une faible quantité de nouveaux germes de cristaux lors de l'addition de chaque portion de précipitant; par contre, une grande quantité de substance se dépose sur la surface des germes de cristaux formés auparavant. Par suite, on obtient un précipité cristallin à particules relativement grosses.

Pour que la solution soit le moins sursaturée possible lors du dépôt du précipité, il est indispensable tout d'abord que:

1) la précipitation soit faite dans une solution suffisamment diluée en y ajoutant une solution de précipitant également assez diluée;

2) l'addition de précipitant soit effectuée *lentement*, goutte à goutte (surtout au début de la précipitation);

3) l'agitation de la solution avec une baguette de verre, afin d'éviter de fortes sursaturations locales lors de l'addition du précipitant, soit faite constamment.

Ultérieurement, on montrera qu'il est indispensable d'ajouter lentement le précipitant lors de la formation de précipités cristallins au cas où l'on désire obtenir également des précipités qui soient le moins pollués possible par des impuretés (p. 123).

Le degré de sursaturation dépend évidemment non seulement de la concentration ionique du composé qui se dépose sous forme de précipité, mais aussi de sa solubilité. Plus cette solubilité est grande, d'autant plus le degré de sursaturation doit être faible, toutes les autres conditions étant égales. Pour cette raison, *il est avantageux que lors du dépôt de précipités cristallins la solubilité du précipité soit augmentée par tel ou tel procédé.*

Evidemment, à la fin de la précipitation il est nécessaire d'*abaisser de nouveau* cette solubilité accrue par addition d'un excès de précipitant ou par un autre procédé quelconque, sinon la précipitation ne serait pas suffisamment complète.

Par conséquent, la formation de précipités sous forme de grosses particules cristallines doit également être favorisée par:

4) la précipitation dans une solution chaude en faisant agir une solution également chaude de précipitant, étant donné que la solubilité de la majorité des précipités augmente avec l'accroissement de température;

5) l'addition, pendant la précipitation, de substances qui augmentent la solubilité du précipité; par exemple, lors de la précipitation du sulfate de baryum, on ajoute HNO_3 qui (p. 101) augmente la solubilité du sulfate de baryum par suite de la formation d'ions HSO_4^-. A la fin de la précipitation, cette solubilité accrue de $BaSO_4$ est de nouveau diminuée par addition d'une quantité modérée de précipitant.

Pour obtenir le même résultat, on fait précipiter l'ion Ca^{++} sous forme de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ non pas dans une solution neutre, mais dans une solution acide, parce que l'oxalate de calcium est un sel difficilement soluble de l'acide relativement faible, donc, la solubilité de ce sel en milieu acide est considérablement plus grande que sa solubilité dans l'eau. Cela crée des conditions favorables pour la formation de cristaux relativement gros, mais la précipitation en même temps est rendue moins totale.

Pour obtenir une intégralité de la précipitation de l'ion Ca^{++}, il faut qu'à la fin de celle-ci l'acidité de la solution soit diminuée par addition goutte à goutte d'une solution de NH_4OH jusqu'au $pH \geqslant \geqslant 3,3$ (p. 97). Au fur et à mesure de neutralisation de l'acide, la solubilité de CaC_2O_4 diminue progressivement, et de nouvelles quantités de ce composé passent en précipité. Toutefois, lorsqu'on ajoute lentement de l'ammoniaque, cette transformation se produit essentiellement au compte de l'accroissement des cristaux formés.

Conformément aux considérations théoriques, l'expérience prouve que le précipité de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ préparé de cette manière se laisse facilement filtrer, alors que ce précipité obtenu à partir d'une solution neutre ou alcaline peut très facilement passer à travers les pores du filtre.

Lors de la formation des précipités cristallins, il arrive fréquemment que le dégagement assez complet de la substance donnée d'une solution sursaturée ne s'effectue pas instantanément, mais après un intervalle de temps plus ou moins considérable. De plus, le but à réaliser par l'analyste, obtenir un précipité à cristaux suffisamment gros, n'est atteint qu'en partie même si l'on respecte toutes les conditions de précipitation, indiquées ci-dessus. En effet, outre les cristaux gros, il se forme aussi une certaine quantité de cristaux très fins qui peuvent ultérieurement passer à travers les pores du filtre. Pour cette raison, il faut, dans la majorité des cas, *laisser reposer le précipité qui se dépose pendant plusieurs heures après que l'on a*

ajouté le précipitant (*en général, on attend jusqu'au lendemain*). Pendant le repos, les précipités subissent la *maturation* (ou le *vieillissement*) qui s'accompagne d'une augmentation des dimensions des particules. La raison de ce grossissement est la *plus grande solubilité des cristaux très fins de la substance par rapport à la solubilité de ses cristaux plus importants*, toutes les autres conditions étant égales. Par exemple, l'expérience a montré qu'à la même température la solubilité des cristaux très fins de $BaSO_4$ (dont le diamètre est de 0,04 μ) est près de 1000 fois supérieure à la solubilité des gros cristaux*. Un tel accroissement de la solubilité, accompagné d'une diminution des dimensions des cristaux que l'on peut également observer avec d'autres substances, peut s'expliquer par la tension superficielle qui s'efforce de réduire le plus fortement possible la surface de contact de la solution avec le précipité. Dans le cas donné, cette intention ne peut évidemment être réalisée que par la *dissolution des cristaux fins du précipité et par l'accroissement des gros cristaux* aux dépens de ces premiers. C'est précisément un phénomène de « recristallisation » semblable qui se produit lors de la maturation du précipité. On peut représenter ce mécanisme de la façon suivante: par suite d'une solubilité moindre des gros cristaux, la solution qui est saturée vis-à-vis de ces cristaux ne l'est pas encore en ce qui concerne les cristaux fins; elle doit encore être capable de dissoudre ces derniers. La solution ne sera donc sursaturée que par rapport aux gros cristaux, et le corps dissous se déposera sur la surface. Par conséquent, la solution deviendra à nouveau non saturée vis-à-vis des cristaux fins dont la dissolution pourra donc continuer, etc.

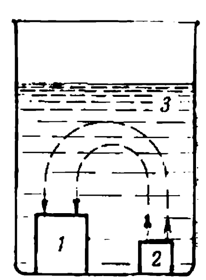


Fig. 14. Schéma des phénomènes dus à la maturation des précipités cristallins:
1 — gros cristaux; *2* — cristaux fins; *3* — solution

Le déroulement de tous les phénomènes susmentionnés, représentés schématiquement sur la fig. 14, est évidemment lié à la diffusion de la substance dissoute entre les cristaux fins et les gros cristaux. Or, la diffusion se produit très lentement à la température ordinaire. L'augmentation de température provoque l'accroissement de la vitesse de diffusion et, pour cette raison, le phénomène de maturation du

* A partir de ce qui vient d'être exposé, on déduit que les dimensions des particules du précipité influent également sur la valeur du produit de solubilité de celui-ci. C'est précisément le précipité à gros cristaux qui a toujours une valeur de Kps inférieure à celle du Kps du précipité à cristaux fins de la substance considérée (à la même température). On prend pour la constante caractéristique d'une substance la valeur du produit des activités ioniques d'un électrolyte donné difficilement soluble dans la solution saturée, qui est en contact avec le précipité à *gros cristaux* de cet électrolyte. C'est précisément cette constante qui est le produit de solubilité de l'électrolyte (*Appendice III*, p. 574).

précipité est accéléré. L'agitation de la solution produit le même effet. Par conséquent, il est avantageux d'effectuer le phénomène mentionné en plaçant le bécher contenant le précipité dans un endroit chaud (par exemple, dans un bain-marie bouillant) et en mélangeant de temps à autre le contenu du récipient.

Après la maturation, on obtient *un précipité qui non seulement se sépare mieux lors de la filtration mais aussi est plus pur*. Cela est dû à: 1) la diminution de l'adsorption par suite de l'accroissement des particules du précipité; 2) la recristallisation à partir de cristaux moins achevés qui deviennent plus réguliers, quant à leur forme, correspondant à une disposition plus stable des ions. Il se produit en même temps une séparation partielle du précipité des impuretés dont il s'était emparé dans la solution.

D'après une expérience, on a trouvé que la quantité de Na_2SO_4 ayant fixé 2 g de précipité de $BaSO_4$ pris dans la solution diminuait pendant la maturation de la manière suivante:

Quantité de Na_2SO_4 par mg de précipité	22,6	19,0	17,4	14,0	10,4	8,2	7,6
Durée de la maturation du précipité . . .	15 mn	3,0 h	18 h	2 j	48 j	5 mois	7 mois

Il faut toutefois remarquer que dans certains cas la séparation du précipité des impuretés qui le souillent peut ne pas se produire. Ainsi, si la matière étrangère forme avec le précipité une combinaison chimique, sa quantité peut même augmenter avec le temps. Par exemple, on a constaté au cours d'une expérience l'accroissement progressif de la quantité d'ions Zn^{++}, Co^{++} et Ni^{++} qui étaient entraînés hors de la solution par le précipité de $Fe(OH)_3$. Cela doit être probablement attribué à la formation progressive des combinaisons chimiques (ferrites) de l'hydroxyde de fer et des cations mentionnés.

Lors de la maturation du précipité, il peut parfois se produire également une *précipitation ultérieure* de matières étrangères quelconques, qui sera examinée plus en détail au § 27.

§ 26. Conditions de formation des précipités amorphes

Lors du dépôt des précipités amorphes, il faut tout d'abord tenir compte de ce qu'ils apparaissent à la suite de la coagulation d'un précipité colloïdal, formé en premier lieu, et qu'ils peuvent de nouveau

passer dans la solution. Il apparaît donc clairement qu'il faut créer des conditions favorables à la coagulation des solutions colloïdales.

Comme il est connu, l'un des facteurs qui empêche les micelles de se fixer les unes aux autres est la présence dans ces particules de charges électriques de même signe entre lesquelles agissent des forces de répulsion électrostatiques. Ces charges apparaissent à la suite de l'adsorption d'ions de la solution par les particules et peuvent être neutralisées par l'adsorption d'ions de signe contraire. En raison de cela, le *phénomène de coagulation des solutions colloïdales peut être provoqué par addition d'un électrolyte quelconque* dont les ions chargés d'électricité de signe contraire déchargent les micelles, étant adsorbés par la surface des particules; c'est ce qui donne la possibilité à ces micelles de se fixer les unes aux autres. Dans ce cas, la concentration de coagulation de l'électrolyte (c'est-à-dire sa concentration minimum nécessaire pour faire coaguler la solution colloïdale donnée) augmente rapidement en même temps qu'il y a diminution de la valence de l'ion dont la charge est opposée à celle des micelles. Ainsi, dans le cas du sol de As_2S_3, dont les particules sont chargées négativement, la coagulation est provoquée par adsorption de cations, les concentrations de coagulation des ions Al^{+++}, Ba^{++} et K^+ étant dans le rapport 1 : 20 : 1000.

La solvatation (hydratation) des micelles, c'est-à-dire l'adsorption de molécules du solvant par ces dernières, est un autre facteur de stabilité des systèmes colloïdaux. Par suite de ce phénomène, les micelles sont entourées d'enveloppes de solvatation qui empêchent les particules de s'approcher suffisamment les unes des autres pour former des agglomérations plus importantes. Pour cette raison, dans les cas où on a affaire à un sol d'une substance dont les particules ont une tendance à la solvatation, il ne suffit pas de décharger les particules afin de provoquer la coagulation, il faut également détruire les enveloppes de solvatation. La destruction de celles-ci peut également être obtenue par addition d'électrolytes, si la concentration en ces derniers est suffisamment importante. Pour les grandes concentrations, les ions de l'électrolyte, en se solvatant, enlèvent les molécules de solvant aux micelles, de plus ils déchargent ces dernières. C'est à la suite de tous ces phénomènes que se produit la coagulation du sol (appelée dans ce cas « relargage »).

La coagulation peut, dans beaucoup de cas, être favorisée non seulement par addition d'électrolytes mais aussi par élévation de température de la solution, ce qui diminue l'adsorption des ions, donnant une charge aux particules, et favorise la destruction de leurs enveloppes de solvatation.

Il faut noter également que la coagulation peut se produire lorsque les micelles, porteuses de charges électriques de signe contraire, se rencontrent dans la solution; il en est ainsi, par exemple,

dans le cas du mélange d'un sol négatif d'acide silicique avec un sol positif de gélatine, etc. On utilise actuellement avec succès ce procédé pour la détermination rapide de la teneur en SiO_2 de divers corps.

En prenant en considération tout ce qui est dit ci-dessus, on vient à la déduction que pour éviter la formation des systèmes colloïdaux, *il faut faire déposer les précipités amorphes: a) dans une solution chaude; b) en présence d'un électrolyte-coagulant convenable*. On utilise à titre de pareil électrolyte soit divers sels d'ammonium, soit des acides (si leur présence n'entraîne pas une augmentation importante de la solubilité du précipité).

Les propriétés des précipités amorphes et, notamment, leur plus ou moins grande densité et la valeur de leur surface liée à cette densité, ainsi que leur vitesse de sédimentation sont en fonction de la concentration de la solution au moment de la précipitation.

L'expérience montre que si des précipités tels que $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, etc., sont obtenus dans des solutions diluées, ils se déposent sous forme de précipités friables, volumineux dont la vitesse de sédimentation est très réduite et qui, ayant une surface développée, adsorbent fortement les substances étrangères.

Au contraire, lorsqu'on opère dans des solutions concentrées, ces précipités sont beaucoup plus denses, ils ont une surface beaucoup plus faible et se déposent plus rapidement, on peut les séparer plus facilement des substances étrangères par lavage. Pour cette raison, conformément à la proposition de Tananaïev, *ces précipités sont déposés des solutions concentrées par une solution concentrée du précipitant* que l'on peut ajouter dans ce cas très vite.

Il faut toutefois tenir compte de ce que, outre l'affaiblissement de l'adsorption, dû à la diminution de la surface totale du précipité, il se produit aussi un renforcement de cette adsorption par suite de l'augmentation des concentrations en ions adsorbés dans la solution. Pour éviter cela, dès la fin de la précipitation, on ajoute à la solution qui contient le précipité un grand volume ($\sim$100 ml) d'eau chaude, et on mélange le tout. Pendant cette opération, l'équilibre d'adsorption est rompu, et une partie des ions adsorbés passe de nouveau de la surface du précipité dans la solution.

Contrairement aux précipités cristallins, les précipités amorphes ne sont pas laissés au repos après la précipitation, on les soumet tout de suite aux opérations ultérieures (transfert sur un filtre et lavage).

Il n'est pas rationnel de laisser le précipité au contact avec la solution pendant un temps plus ou moins long étant donné que le précipité peut devenir dense à tel point que son lavage soit difficile. De plus, les précipités amorphes sont souvent déposés par l'intermédiaire d'alcalis. Ceux-ci agissent sur le verre: si on laissait le précipité au repos, il se produirait une souillure du précipité par des substances étrangères non volatiles (par exemple SiO_2) provenant du verre.

Ainsi, les conditions les plus favorables à la sédimentation des précipités cristallins et amorphes sont souvent sous le rapport opposé les unes aux autres.

§ 27. Coprécipitation

On a déjà plusieurs fois indiqué ci-dessus qu'un précipité qui se dépose au cours de l'analyse entraîne diverses impuretés provenant de la solution, qui sont souvent elles-mêmes très solubles. Ainsi, si l'on agit par de l'acide sulfurique sur une solution contenant un mélange de $BaCl_2$ avec $FeCl_3$, il conviendrait de s'attendre à ce qu'il ne se dépose que de $BaSO_4$ étant donné que l'autre sel $Fe_2(SO_4)_3$ qui pourrait se former est soluble dans l'eau. Néanmoins, $Fe_2(SO_4)_3$ se dépose partiellement. On peut s'en convaincre si l'on filtre le précipité qui s'est déposé, si on le lave et on le calcine ensuite. Dans ce cas, le précipité n'est pas tout à fait blanc (couleur de $BaSO_4$), mais il est teinté quelque peu en brun par l'oxyde de fer formé par suite de la décomposition de $Fe_2(SO_4)_3$ lors de la calcination:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + \uparrow 3SO_3$$

On appelle *coprécipitation* le dépôt avec le précipité des corps étrangers qui, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé.

Le phénomène de coprécipitation de corps solubles peut être illustré à l'aide de l'expérience suivante.

On ajoute par petites portions un excédent de H_2SO_4 (jusqu'à ce qu'on obtienne une forte réaction acide) à un mélange de solutions de $BaCl_2$ et de $KMnO_4$; on réduit ensuite $KMnO_4$ qui reste dans la solution en ajoutant de Na_2SO_3. La réduction s'opère d'après l'équation:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Pendant cette opération, la solution se décolore, mais il se trouve que le précipité est coloré en violet, ce qui témoigne de la coprécipitation d'une certaine quantité de $KMnO_4$ en même temps que $BaSO_4$.

Il faut distinguer la coprécipitation de la précipitation ordinaire (chimique) au cours de laquelle il se dépose avec le corps à doser des substances étrangères difficilement solubles; ceci est dû à un dépassement du Kps de ces corps lors de l'addition de précipitant. Si, par exemple, on fait déposer l'ion Al^{+++} dans une solution qui contient également les ions Fe^{+++} par une solution de NH_4OH, il se produira aussi inévitablement un dépôt d'hydroxyde de fer-(III) en même temps qu'aura lieu la précipitation de $Al(OH)_3$; en effet, le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer sera dépassé. Toutefois, ce phéno-

mène ne peut être considéré comme une coprécipitation de $Fe(OH)_3$ puisque $Fe(OH)_3$ se serait tout de même déposé sous l'action de l'ammoniaque même s'il n'y avait pas eu Al^{+++}. Dans certains cas on parle d'ailleurs de coprécipitation de corps difficilement solubles au cas où les conditions de l'expérience seraient telles qu'en l'absence de l'ion à précipiter, ces corps ne devraient pas précipiter par l'action d'un précipitant convenable. Cela se produit pourtant pour une très faible concentration en ions étrangers de la solution ou encore au cas où la solution contienne des corps quelconques qui font obstacle à une précipitation normale, etc.

Ainsi, malgré une très faible solubilité de $RaSO_4$, la précipitation de ce corps en même temps que $BaSO_4$ par action de H_2SO_4 doit être considérée comme une coprécipitation étant donné que la concentration en ions Ra^{++} des solutions est en général tellement faible qu'en l'absence de Ba^{++}, les ions Ra^{++} ne précipitent pas par de l'acide sulfurique. Il faut aussi considérer comme une coprécipitation la précipitation partielle d'hydroxyde de cobalt et d'hydroxyde de nickel en même temps que celle de $Fe(OH)_3$ sous l'action d'un excès de NH_4OH. Vu que ces hydroxydes sont solubles dans NH_4OH, ils devraient normalement rester dans la solution sous forme d'ions complexes

$$[Co(NH_3)_6]^{++} \text{ et } [Ni(NH_3)_6]^{++}$$

La coprécipitation a un très grand intérêt pour la chimie analytique. C'est tout d'abord une des sources les plus importantes d'erreurs dans les déterminations gravimétriques étant donné que le précipité (précipité pondéral) qui contient des impuretés coprécipitées n'est déjà plus la substance pure dont la formule est entièrement déterminée et sans laquelle il est impossible de calculer exactement la quantité d'élément à doser. Pour cette raison, au cours des déterminations gravimétriques, l'analyste doit toujours prendre des mesures pour diminuer la coprécipitation des impuretés et celle du précipitant.

Mais la coprécipitation peut également jouer un rôle tout à fait positif au cours de l'analyse. Dans la pratique d'analyse, il y a de nombreux cas où la concentration du composant à doser dans une solution est tellement faible qu'il n'est déjà plus possible d'obtenir une précipitation normale de ce composant. On peut alors provoquer la coprécipitation d'un *microcomposant* à doser (c'est-à-dire d'un composant dont la concentration est extrêmement faible) à l'aide d'un *collecteur* (porteur) convenable.

Lors des analyses de l'eau le dosage de sa teneur en plomb a une très grande importance. Pourtant, la concentration en ions Pb^{++} dans l'eau est tellement faible que la valeur de Kps même du moins soluble des composés de plomb (PbS) ne peut être atteinte.

Pour provoquer la précipitation de Pb^{++}, il faut augmenter plusieurs fois sa concentration dans la solution. On peut le faire en évaporant 10 litres de l'eau à étudier jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de $\sim$100 ml. Mais cette évaporation demande beaucoup de temps et d'énergie et, de plus, elle s'accompagne d'une augmentation de concentration de tous les autres composants présents dans la solution en même temps que se produit une augmentation de concentration de l'élément à doser. Tout ceci peut parfois rendre plus difficile l'analyse ultérieure.

La concentration du microcomposant peut être obtenue beaucoup plus rapidement et beaucoup plus simplement par voie de coprécipitation avec un collecteur convenable quelconque. Dans ce cas, le précipité de $CaCO_3$, formé lors de l'addition dans l'eau à étudier d'une solution de Na_2CO_3, fait office de collecteur. Tous les ions Pb^{++} présents dans l'eau coprécipitent pratiquement en même temps que $CaCO_3$. Si l'on sépare le précipité qui s'est formé et si on le dissout ensuite dans une quantité minimum de HCl ou de CH_3COOH, on obtiendra une solution dans laquelle la concentration en ions Pb^{++} est des milliers ou des dizaines de milliers de fois supérieure à la concentration dans l'eau de départ. Le dosage de Pb^{++} dans cette solution ne présente déjà plus de difficultés.

On se sert très souvent du procédé de coprécipitation des microcomposants par un collecteur. L'importance de ce procédé est particulièrement grande dans la chimie des éléments dispersés ou rares.

On utilise également la coprécipitation dans d'autres buts, par exemple pour augmenter la sensibilité ou la spécificité des réactions, pour améliorer les conditions de précipitation, pour éliminer les corps qui peuvent gêner une analyse, etc.

Etant donné un grand intérêt pratique de la coprécipitation, on lui a consacré pendant tout un siècle (dès le milieu du XIXe siècle) une grande quantité de recherches expérimentales. On n'a obtenu de succès importants qu'après avoir pu faire participer à l'étude des phénomènes de coprécipitation les méthodes les plus sensibles de la chimie des éléments radioactifs, où ces phénomènes de coprécipitation ont une importance toute particulière. La concentration en éléments radioactifs est en général négligeable et, pour les isoler, dans la majorité des cas il faut recourir à la coprécipitation avec un collecteur convenable.

Comme l'ont montré les recherches expérimentales, il existe plusieurs types différents de coprécipitation. Du point de vue de la chimie analytique, il est plus aisé de les diviser en deux groupes, suivant que l'impureté coprécipitée se trouve à la surface ou à l'intérieur des particules du précipité. Selon cette division, on distingue l'adsorption superficielle et l'occlusion.

Adsorption superficielle. Comme on le sait, on appelle adsorption la modification de la concentration de corps ou d'ions quelconques à la surface de contact de deux phases, par exemple : une phase solide (précipité) et une solution, une phase solide et un milieu gazeux, etc. La substance dissoute ou le gaz sont en général concentrés à la surface d'un corps solide qui, dans ce cas, s'appelle *adsorbant*. L'adsorption des corps dissous des solutions qui fut découverte par Lovitz à la fin du XVIIIe siècle est particulièrement importante pour la chimie analytique.

Ce phénomène d'adsorption s'explique par le fait que les ions ou les molécules, disposés à la surface d'une substance, se trouvent dans des conditions qui diffèrent de celles qui sont créées pour des particules disposées à son intérieur. Ces dernières sont liées dans toutes les directions avec les particules voisines de sorte que les forces agissant entre elles s'équilibrent réciproquement, tandis que pour les particules de couche superficielle ne sont équilibrées que des forces dirigées à l'intérieur de la substance et celles de la surface elle-même. Ainsi, il se crée à la surface un champ de forces libre, et les particules peuvent attirer les ions ou les molécules des substances ou des gaz dissous.

L'adsorption est un phénomène réversible parce qu'il se produit en même temps qu'un phénomène inverse appelé *désorption*, c'est-à-dire le passage des ions ou des molécules adsorbés de la surface de l'adsorbant dans la solution. L'évolution simultanée de ces deux phénomènes antagonistes nous amène comme toujours à un état d'équilibre dynamique qui s'appelle dans ce cas *équilibre d'adsorption*.

L'équilibre d'adsorption est fonction de beaucoup de facteurs, parmi ceux-ci il faut insister sur les suivants.

Influence de l'étendue de la surface de l'adsorbant. Comme les corps ou les ions sont adsorbés à la surface de l'adsorbant, la quantité du corps adsorbé par l'adsorbant considéré est directement proportionnelle à la valeur de la surface totale de l'adsorbant. On en déduit que, lors de l'analyse, il faut le plus possible tenir compte du phénomène d'adsorption quand on a affaire à des précipités amorphes vu que les particules de ceux-ci sont formées à la suite de la cohésion d'un grand nombre de petites particules primaires et que, par conséquent, les particules du précipité amorphe ont une énorme surface totale (§ 24).

Au contraire, dans le cas des précipités cristallins et, en particulier, de ceux à gros cristaux dont la surface est de plusieurs fois moindre, l'adsorption joue en général un rôle négligeable par rapport aux autres types de coprécipitation.

Influence de la concentration. L'adsorption de telles ou telles substances ou ions s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement

n'est pas proportionnel à cette concentration, il se produit plus lentement (fig. 15).

I n f l u e n c e   d e   l a   t e m p é r a t u r e. L'adsorption est un processus exothermique et, par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température. L'élévation de température est favorable à la désorption à la suite de laquelle la quantité du corps adsorbé diminue.

I n f l u e n c e   d e   l a   n a t u r e   d e s   i o n s   a d s o r b é s. L'adsorption est caractérisée par une sélectivité très marquée qui

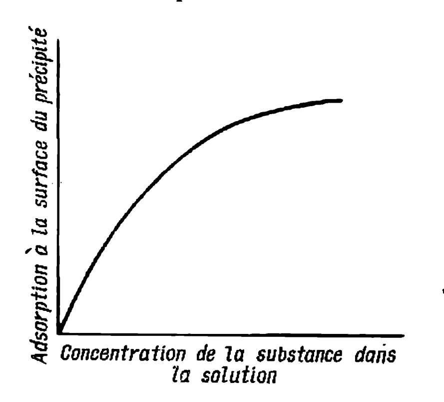


Fig. 15. Variation de l'adsorption d'une substance en fonction de sa concentration

consiste en ce qu'un adsorbant donné, toutes les autres conditions étant égales, adsorbe certains ions (ou substances) de préférence à tous les autres.

La règle est justifiée d'après laquelle *sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique les ions qui forment avec l'ion à charge opposée du réseau les composés difficilement solubles ou peu dissociés, et en particulier les ions propres au précipité.* Ainsi, le précipité de $BaSO_4$ adsorbe en premier lieu les ions qui lui sont propres, c'est-à-dire Ba^{++} et SO_4^{--}, suivant la présence en excès de Ba^{++} ou de SO_4^{--} dans la solution. Parmi les ions étrangers, les ions NO_3^- sont plus fortement adsorbés que les ions Cl^- étant donné que $Ba(NO_3)_2$ est moins soluble que $BaCl_2$, etc.

De même, le précipité de AgI adsorbe mieux les ions Ag^+ et I^-, etc.

L'adsorption d'ions quelconques par un précipité transmet à la surface des particules de celui-ci la charge électrique correspondante; par conséquent, chaque particule attire des ions à charge opposée (« contre-ions »). Ainsi, si le précipité de AgI est en contact avec une solution de $AgNO_3$, les particules du précipité, en adsorbant les ions Ag^+, se chargent positivement et attirent les ions NO_3^- qui sont ici

des contre-ions. Autrement dit, le précipité de AgI est souillé par $AgNO_3$ qu'il a adsorbé. Au contraire, si le précipité de AgI est en contact avec une solution de KI, par suite de l'adsorption des ions I^-, les particules de la solution de KI se chargeront négativement et retiendront les cations K^+ qui sont ici des contre-ions. Il est indispensable de distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption primaire et l'adsorption secondaire.

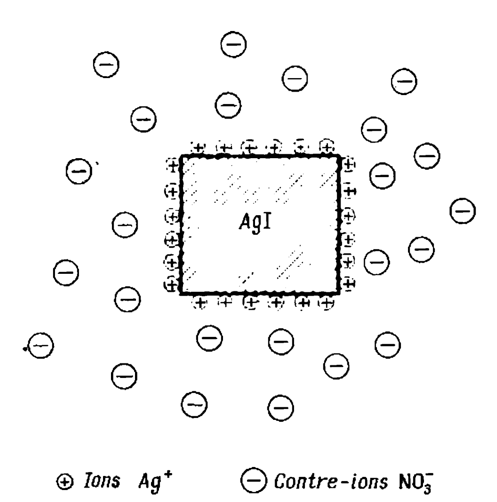


Fig. 16. Schéma d'adsorption des ions Ag^+ et NO_3^- par les cristaux du précipité de AgI

Lors de l'*adsorption primaire* il se produit en général soit l'adsorption des ions propres au précipité, soit l'adsorption des ions capables de les remplacer d'une manière isomorphe.

Dans ce cas, les ions adsorbés se disposent suivant une seule couche à la surface des particules du précipité en leur communiquant telle ou telle charge électrique. A la suite de ce phénomène, aura lieu une *adsorption secondaire* par les particules des ions de signe contraire (contre-ions) qui, en restant dans la solution, se disposent à la surface de ces particules et forment ce qu'on appelle « couche de diffusion » (fig. 16).

L'adsorption secondaire augmente particulièrement avec l'accroissement de la charge des ions adsorbés et avec la diminution de la solubilité du composé d'adsorption qui se forme.

Influence des conditions de précipitation. L'adsorption dépend fortement des conditions de l'expérience. La concentration des solutions que l'on mélange a, par exemple, une grande importance. Ainsi, on a indiqué au § 26 qu'il est plus commode

de faire déposer des précipités amorphes semblables à $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, etc., dans des solutions concentrées parce que dans ces circonstances on obtient des précipités plus denses, de surface peu développée; par conséquent, l'adsorption d'ions étrangers par ces précipités diminue sensiblement. Au contraire, il est plus pratique de faire déposer des précipités cristallins à partir de solutions diluées, étant donné que cela favorise la formation de cristaux plus gros qui ont une surface plus faible que celle des cristaux ténus constituant la même masse.

Comme la maturation des précipités cristallins est liée à la diminution du degré de dispersion du précipité et également à leur recristallisation suivie d'une formation de cristaux de forme plus achevée, au cours de la maturation il se produira une libération partielle du précipité des impuretés adsorbées, ce qui est observé en réalité; voir, par exemple, les données au sujet de la modification de la quantité de Na_2SO_4 adsorbé par le précipité de $BaSO_4$ lors de la maturation de celui-ci (p. 112).

Comme on l'a déjà indiqué, les substances ou les ions, adsorbés à l'interface du précipité, sont en équilibre dynamique avec les mêmes substances (ou avec les mêmes ions) qui se trouvent dans la solution. Si on lave le précipité, la solution qui l'imprègne est progressivement remplacée par de l'eau pure; pour cette raison, l'équilibre d'adsorption est détruit, et les substances ou les ions adsorbés passent de l'interface du précipité dans la solution. En d'autres termes, les ions adsorbés peuvent être éliminés par lavage.

Occlusion. L'occlusion se distingue de l'adsorption superficielle par le fait que les impuretés coprécipitées se trouvent dans ce cas *non à la surface mais à l'intérieur des particules du précipité.* Pour cette raison, les impuretés englobées par occlusion ne peuvent être éliminées du précipité par lavage. Pour les passer dans la solution, il est indispensable de dissoudre tout le précipité. L'occlusion peut être due à diverses causes, à savoir: à la capture des impuretés et, en particulier, de la solution mère pendant la cristallisation en cours (occlusion mécanique), à l'adsorption interne durant la cristallisation en cours (occlusion d'adsorption), à la formation des cristaux mixtes (occlusion isomorphe) et, enfin, à la formation des combinaisons chimiques entre le précipité et les impuretés qui coprécipitent (occlusion chimique). Examinons plus en détail ces cas d'occlusion.

Occlusion mécanique. Les cristaux qui se forment dans la réalité ne sont pas « idéaux », c'est-à-dire qu'ils n'ont pas de réseaux cristallins édifiés parfaitement. Ils ont toujours des fendilles, des vides remplis d'une solution mère.

Outre cela, les plus fins des cristaux s'unissent par cohésion en enveloppant la solution mère. Une telle capture des impuretés étrangères se produit d'autant plus fortement que plus rapidement se déroule la cristallisation vu que les ions ne parviennent pas à édifier

un réseau cristallin parfait à cause de la cristallisation tellement accélérée. Ce phénomène porte le nom d'occlusion mécanique.

Adsorption interne. Dans les conditions de l'analyse chimique, le précipité n'est pas introduit dans la solution sous sa forme définitive; il se forme dans la solution au fur et à mesure de l'addition du précipitant. Au cours de ce phénomène, il se constitue d'abord des germes de cristaux très fins qui augmentent progressivement, leur interface se renouvelle constamment à cause du dépôt de nouvelles couches de substance. Simultanément, cette interface du cristal, qui se renouvelle constamment, adsorbe diverses impuretés de la solution. Au cours de l'accroissement du cristal, ces impuretés sont progressivement remplacées par des ions qui font partie du réseau cristallin du précipité. Toutefois, ce remplacement se produit incomplètement. Suivant les conditions de précipitation, une plus ou moins grande partie des impuretés qui se trouvaient initialement à la surface des particules, est isolée de la solution par les couches de substance déposées à nouveau. Cette capture des substances initialement adsorbées à l'intérieur des cristaux au cours de leur accroissement s'appelle *adsorption interne.*

L'adsorption interne est soumise aux mêmes lois que l'adsorption superficielle. Ainsi, l'influence de la concentration des impuretés dans la solution s'exprime par la même courbe pour l'adsorption interne que pour l'adsorption superficielle (voir fig. 15, p. 119). Tout comme dans l'adsorption superficielle, la solubilité et le degré de dissociation des corps qui se forment ont une grande influence sur l'adsorption interne. Par exemple, les ions NO_3^- sont adsorbés et soumis aux phénomènes d'occlusion par le précipité de $BaSO_4$ d'une manière beaucoup plus forte que cela se produit pour les ions Cl^- étant donné que $Ba(OH)_2$ est moins soluble que $BaCl_2$.

L'ordre dans lequel les solutions sont versées joue également un rôle important lors de l'adsorption interne. Supposons, par exemple, que nous obtenons le précipité de $BaSO_4$ en versant goutte à goutte une solution de H_2SO_4 dans une solution de $BaCl_2$. Dans ce cas, l'accroissement des cristaux du précipité a lieu dans un milieu qui contient un excès d'ions Ba^{++}, ces derniers seront adsorbés par le précipité en transmettant alors à ses cristaux une charge positive. Par suite, les anions Cl^- seront retenus en tant que contre-ions. Lors de l'addition de nouvelles portions du précipitant, ces contre-ions seront éliminés par les ions propres au précipité de SO_4^{--}, qui sont mieux adsorbés. Etant donné toutefois que cette élimination se produit d'une manière insuffisamment complète, le précipité englobera par occlusion une certaine quantité d'anions Cl^-. En d'autres termes, nous n'obtiendrons pas un précipité pur de $BaSO_4$, mais un mélange non défini de ce précipité et d'une petite quantité de $BaCl_2$. Si, au lieu d'ions Cl^-, la solution contenait d'autres anions quelconques,

par exemple des ions Br^-, I^-, NO_3^-, etc., ce serait ces derniers qui seraient englobés par occlusion, celle-ci portant sur des quantités d'autant plus grandes que la solubilité des sels de baryum correspondants serait plus faible. Au contraire, dans le cas d'une précipitation qui se passe dans les conditions indiquées ci-dessus, les cations étrangers présents dans la solution à analyser ne sont presque pas englobés par occlusion due à l'action du sulfate de baryum.

Le même phénomène ne se produira pas si l'on inverse l'ordre de précipitation, c'est-à-dire si l'on ajoute goutte à goutte une solution de $BaCl_2$ à une solution de H_2SO_4. En effet, dans ce cas, les cristaux de $BaSO_4$ grandissent dans un milieu qui contient un excès d'anions SO_4^{--}. En adsorbant les anions, les cristaux vont acquérir une charge négative et, pour cette raison, ils attireront des cations quelconques agissant ici à titre de contre-ions, en l'occurrence ils attireront les ions H^+. Ainsi, par suite de l'occlusion, nous obtiendrons un précipité contenant un mélange de H_2SO_4 et de sulfates quelconques, Na_2SO_4, K_2SO_4, etc. (au cas où les cations correspondants sont présents dans la solution à étudier).

Il en résulte que, *pour affaiblir l'adsorption interne de cations étrangers, il faut organiser la précipitation de manière que les cristaux du précipité s'accroissent dans un milieu contenant un excès de cations propres au précipité. Au contraire, lorsqu'on désire obtenir un précipité qui soit, dans la mesure du possible, libre d'anions étrangers englobés par occlusion, il faut réaliser la précipitation dans un milieu contenant un excès d'anions propres au composé à précipiter.*

L'exemple suivant montre à quel point l'ordre dans lequel les solutions sont versées influence fortement l'adsorption interne des anions. Dans une des expériences faites sur l'addition lente d'acide sulfurique à une solution de $BaCl_2$, on a obtenu le précipité de $BaSO_4$ qui contenait 1,6 % de chlorures. L'ordre d'addition des solutions étant inverse et les conditions de l'expérience (température, concentration, etc.) étant égales, le précipité ne contient plus que 0,13 % de chlorures, c'est-à-dire 12 fois moins que dans le cas précédent. Mais il est évident qu'en diminuant l'adsorption interne des anions, nous créons, avec l'ordre de précipitation adopté, des conditions plus favorables à l'adsorption interne des cations.

Outre les facteurs cités, la *vitesse de l'addition du précipitant* influence également l'adsorption interne. Si l'on verse d'un coup un excès de précipitant, la formation des cristaux du précipité aura lieu dans un milieu contenant un excès d'ions qui provoquent la précipitation. Autrement dit, on aura alors créé des conditions semblables à celles qui règnent lors de l'ordre inverse d'addition des solutions. Outre cette influence indirecte, la vitesse de l'addition du précipitant peut probablement influer d'une manière plus directe sur l'adsorption interne. En général, lorsqu'on verse lentement le précipitant,

on obtient des précipités plus purs. Cela peut être dû en partie à ce qu'en cas de dépôt lent, il se forme un précipité à grains plus gros, ayant une surface peu développée. Etant donné que les phénomènes d'adsorption superficielle jouent un rôle relativement petit dans la formation des précipités cristallins, il existe une hypothèse plus vraisemblable: la croissance lente des cristaux est favorable à la diminution de l'adsorption interne parce que, dans ce cas, le processus de remplacement des impuretés adsorbées à la surface des cristaux par les ions propres au précipité peut alors se dérouler plus facilement.

En examinant le mécanisme de l'adsorption interne, on peut comprendre une des particularités caractéristiques de la coprécipitation, à savoir : *la coprécipitation ne se produit dans la plupart des cas qu'au moment de la formation du précipité.*

Formation des cristaux mixtes (coprécipitation isomorphe). L'étude des phénomènes de coprécipitation a montré que l'isomorphisme du précipité et de l'impureté coprécipitée joue également un rôle important dans la coprécipitation. Rappelons que *les corps capables de se cristalliser en formant un réseau cristallin commun sont appelés isomorphes, on obtient alors des cristaux dits mixtes.*

Divers aluns sont des exemples typiques de corps isomorphes. Ainsi, si l'on dissout dans l'eau un mélange d'aluns d'aluminium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ incolores et d'aluns de chrome $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ violet foncé, et si l'on laisse ces aluns se cristalliser, on obtient des cristaux mixtes contenant des aluns d'aluminium et des aluns de chrome. La coloration de ces cristaux est d'autant plus violette que la concentration des aluns de chrome dans la solution était plus forte. En modifiant cette concentration et, également, la concentration des aluns d'aluminium, on peut réaliser une transition continue depuis les cristaux contenant uniquement $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ jusqu'aux cristaux contenant exclusivement $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Les corps isomorphes ont des formules établies suivant le même type. Ces corps forment en général des cristaux semblables par leur forme (fig. 17); c'est de là que provient la dénomination « isomorphe », c'est-à-dire affectant la même forme.

La nature de l'isomorphisme consiste en ce que les ions, qui ont une coordinence égale et des rayons voisins, peuvent se substituer dans le réseau cristallin sans diminuer la stabilité de ce dernier. Ainsi, par exemple, étant donné que le rayon de l'ion Ra^{++} (1,52 Å)* est voisin du rayon de l'ion Ba^{++} (1,43 Å), les deux composés $RaSO_4$ et $BaSO_4$ sont isomorphes. Aussi, lors de la précipitation de $BaSO_4$ dans une solution contenant des quantités même négligeables d'ions Ra^{++}, ces derniers prendront part en même temps que les ions Ba^{++}

* Å signifie angström (10^{-8} cm).

à la construction de l'édifice cristallin du précipité qui se forme. En d'autres mots, il se produira une *syncristallisation* (*ou coprécipitation isomorphe*) du sulfate de radium avec le sulfate de baryum.

Contrairement au rayon de l'ion Ba^{++}, le rayon de l'ion Ca^{++} (1,06 Å) est bien plus inférieur que le rayon de l'ion Ra^{++}. Pour cette raison, les ions Ca^{++} et Ra^{++} ne peuvent faire partie du même réseau

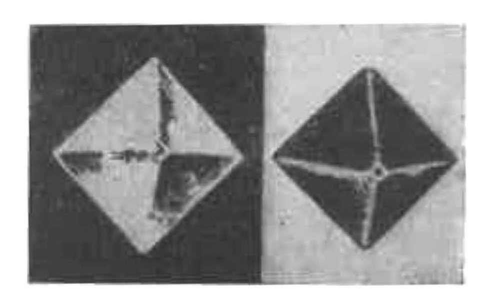


Fig. 17. Cristaux d'aluns d'aluminium et d'aluns de chrome

cristallin, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent se substituer d'une manière isomorphe. Par conséquent, les ions Ra^{++} ne syncristallisent pas avec $CaSO_4$ malgré une faible solubilité de $RaSO_4$.

L'importance de l'isomorphisme dans les phénomènes de syncristallisation a été pour la première fois mise en évidence par V. Khlopine (1924) et ensuite par O. Khan (1926).

Un des exemples de l'isomorphisme est l'essai,* décrit ci-dessus, de la syncristallisation de $KMnO_4$ avec $BaSO_4$.

La quantité des impuretés coprécipitées lors de la formation des cristaux mixtes dépend des concentrations relatives en impuretés et en ion précipité de la solution. Les lois quantitatives observées lors de la syncristallisation isomorphe ont été déterminées par les recherches de Khlopine, de Khan et de leurs disciples; ces relations quantitatives apparaissent différentes suivant les conditions de l'expérience.

Ainsi, par exemple, si le précipité se forme dans une solution fortement sursaturée, que l'on agite longuement dans le but d'accélérer la recristallisation des particules du précipité, il s'établit en fin de compte un équilibre dans lequel le rapport des quantités de Ra^{++} et de Ba^{++} dans le précipité est proportionnel au rapport de leurs concentrations dans la solution.

---

* Il convient de remarquer que dans ce cas on a affaire à un isomorphisme d'un genre spécial. Ce n'est pas un des ions du précipité qui est remplacé d'une manière isomorphe par un autre ion quelconque (comme cela a lieu en général), mais un couple d'ions (Ba^{++} et SO_4^{--}) qui se voit substituer par un autre couple d'ions (K^+ et MnO_4^-), ce deuxième couple étant commensurable avec le premier en ce qui concerne ses dimensions d'ensemble.

Cette loi, appelée *loi de répartition*, peut être représentée par la formule:

$$\frac{x}{y}=D\cdot\frac{a-x}{b-y}$$

ou

$$\frac{x}{a-x}=D\cdot\frac{y}{b-y} \qquad (1)$$

x et y sont les quantités de radium et de baryum dans le précipité;
a et b sont leurs concentrations initiales dans la solution;
D est la constante, appelée coefficient de répartition (ou coefficient d'enrichissement).

Si $D > 1$, cela signifie que l'ion syncristallisé passe de la solution dans le précipité et que les cristaux mixtes formés contiennent cet ion en plus grande quantité que la solution. En général, on observe ce phénomène quand la solubilité du corps syncristallisé est plus faible que la solubilité du corps composé avec lequel il est syncristallisé. Ainsi, dans l'exemple donné, le sulfate de radium est moins soluble que le sulfate de baryum. Par conséquent, $D > 1$, et la précipitation accroît la teneur du précipité en radium.

Dans le cas considéré de syncristallisation isomorphe, l'impureté syncristallisée (Ra^{++}) se répartit d'une manière tout à fait régulière à l'intérieur des cristaux mixtes qui se sont formés; toutefois, dans d'autres conditions de précipitation, cette répartition peut ne pas être régulière. Ainsi, par exemple, si l'on fait cristalliser très lentement $BaCl_2\cdot 2H_2O$ par évaporation d'une solution saturée de ce sel, qui contient du sel de radium en tant qu'impureté, la formation des cristaux du précipité se produit si lentement que l'équilibre entre le précipité et la solution a le temps de s'établir durant la précipitation. Puisque Ra^{++} a une plus grande tendance à se dégager de la solution que Ba^{++}, la teneur de la solution en radium décroîtra de plus en plus au cours de la cristallisation. Il en découle que les couches internes de cristaux qui se sont déposées dans une solution plus riche en radium doivent contenir plus de radium que les couches externes déposées plus tard. Les lois quantitatives sont ici également différentes de celles que l'on a examinées plus haut. A savoir, au lieu de l'équation (1) c'est la formule logarithmique suivante qui se trouve établie par voie expérimentale:

$$\mathrm{Log}\,\frac{x}{a-x}=\lambda\cdot\mathrm{Log}\,\frac{y}{b-y} \qquad (2)$$

Les valeurs x, y, a et b sont ici les mêmes que dans l'équation (1). La valeur λ est constante. Si, comme dans le cas donné, $\lambda > 1$, l'ion syncristallisé sera concentré dans les cristaux du précipité.

Contrairement à la coprécipitation par adsorption, qui est très sensible aux moindres modifications des conditions de l'expérience, la syncristallisation réagit relativement peu à de tels changements. Cela permet de distinguer expérimentalement les deux formes de coprécipitation.

F o r m a t i o n   d e s   c o m p o s é s   c h i m i q u e s. Le phénomène de formation des composés chimiques peut être également cause de l'occlusion d'impuretés quelconques. Ainsi, par exemple, lors de la précipitation des ions Pb^{++} ou Hg^{++} par l'acide sulfhydrique, on observe la coprécipitation des anions Cl^-, Br^- et I^-. Cela est dû à

la formation d'ions complexes dans les solutions, par exemple $[HgCl]^+$, $[PbI]^+$, etc., à la suite de quoi peuvent se déposer $[HgCl]_2S$ de couleur blanche, $[PbI]_2S$ de couleur rouge-brun, etc.

Il faut remarquer qu'autrefois on cherchait à expliquer la majeure partie des phénomènes de coprécipitation par la formation de nouveaux corps composés. Toutefois, une recherche plus poussée a montré que dans la plupart des cas ce genre d'explications était erroné.

Outre la coprécipitation, l'analyste doit également tenir compte du phénomène dit de *précipitation ultérieure*, c'est-à-dire du dégagement progressif de telle ou telle impureté passant de la solution dans le précipité, quand la solution et le précipité sont en contact pendant un temps prolongé. Ainsi, lors de la séparation des cations du groupe IV des cations du groupe III par action de l'acide sulfhydrique en milieu acide, on obtient d'abord un précipité qui ne contient pas de sulfure de zinc. Si, toutefois, on filtre le précipité au bout d'un certain temps après la précipitation, ce précipité se trouve pollué par ZnS à la suite de la précipitation ultérieure dans la solution, qui se produit pendant une conservation prolongée.

La cause de la précipitation ultérieure de sulfure de zinc est l'adsorption des ions S^{--} à partir des solutions par des particules du précipité de sulfures du groupe IV; à la suite de quoi la concentration en ces ions à la surface des particules devient plus grande qu'elle ne l'est dans la solution. Etant donné que la vitesse de précipitation dépend de la concentration des ions qui réagissent, il n'est pas étonnant que l'apparition de ZnS dans une solution sursaturée doit se produire plus facilement à la surface des particules du précipité des autres sulfures.

De même, lors d'un contact prolongé du précipité d'oxalate de calcium avec la solution mère qui contient des ions Mg^{++}, il s'opère une précipitation ultérieure d'oxalate de magnésium MgC_2O_4 (par suite de la présence à la surface des particules du précipité de CaC_2O_4 d'ions $C_2O_4^{--}$ adsorbés par lui à partir de la solution).

On déduit de ce qui vient d'être dit que la maturation dont l'application est recommandée lors de la précipitation des précipités cristallins n'est pas toujours avantageuse; en effet, elle peut s'accompagner d'une contamination du précipité, due à la précipitation ultérieure d'impuretés quelconques.

§ 28. Réduction de la coprécipitation

La contamination par des impuretés rend impossible de représenter la composition du précipité pondéral par une formule chimique définie quelconque et, par conséquent, rend impossible de procéder au calcul de la teneur du précipité en tel ou tel élément. Aussi la coprécipitation est-elle une des sources les plus importantes des

erreurs de l'analyse gravimétrique, et l'analyste doit prendre des mesures pour diminuer son influence sur les résultats d'analyse.

On peut tout d'abord diminuer la coprécipitation par un choix rationnel de la marche de l'analyse. Si on a besoin de déterminer la teneur en impuretés quelconques (microcomposants), il n'est évidemment pas pratique de commencer par faire précipiter le composant principal. Etant donné que celui-ci est présent en très grande quantité, il fournira un précipité très volumineux avec lequel sera coprécipitée la plus grande partie (ou même pratiquement toute la quantité disponible) du microcomposant, et ainsi on obtiendra un résultat imprécis du dosage. Il est clair que, dans ce cas, il faut précipiter au début le microcomposant. On peut ensuite réduire la coprécipitation par un choix rationnel du précipitant. Ainsi, l'expérience confirme que dans la plupart des cas lors de la précipitation par des précipitants organiques (§ 35) on observe une coprécipitation des impuretés beaucoup plus faible qu'en utilisant des précipitants inorganiques.

On peut également diminuer la coprécipitation en créant des conditions de précipitation appropriées, en particulier dans les cas où on a affaire à une coprécipitation par adsorption.

Les conditions de l'expérience (ordre d'addition des solutions correspondantes, concentration et température de ces dernières, vitesse d'addition du précipitant, etc.) influent fortement sur l'adsorption. L'élimination partielle des impuretés coprécipitées au cours de la maturation des précipités cristallins joue également un rôle important (§ 27).

Etant donné que la coprécipitation par adsorption et la syncristallisation isomorphe dépendent sensiblement de la nature des ions correspondants, on peut parfois diminuer dans une très forte mesure la coprécipitation par substitution de certains ions à d'autres. Ainsi, si on doit procéder à la précipitation des ions Ba^{++} en présence d'ions Fe^{+++}, il est rationnel de réduire préalablement ceux-ci en ions Fe^{++} qui coprécipitent beaucoup plus faiblement avec $BaSO_4$. De même, on peut diminuer la coprécipitation en fixant les ions coprécipités dans un complexe quelconque qui est suffisamment stable et qui coprécipite moins*.

Pour débarrasser le précipité des impuretés qu'il a adsorbées et des restes de la solution mère, il est indispensable de laver soigneusement le précipité obtenu après chaque précipitation. Toutefois, les impuretés englobées par occlusion dans le précipité ne peuvent être éliminées de cette manière parce qu'elles se trouvent à l'intérieur des particules du précipité.

* Par exemple, la méthode la plus rationnelle pour obtenir un précipité de $BaSO_4$, libre de toute addition de fer, est la précipitation en présence d'un sel de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétracétique, sel qui fixe l'ion Fe^{+++} dans un complexe stable.

Dans les déterminations quantitatives, l'élimination de ces inclusions, ainsi que l'élimination des impuretés adsorbées, est difficile à réaliser au moyen d'un lavage; aussi on procède fréquemment à cette opération par voie de *reprécipitation*. Elucidons la nature de cette opération par l'exemple suivant.

Comme on le sait, l'ion Ca^{++} est précipité au cours de l'analyse gravimétrique sous forme d'oxalate de calcium $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Si, dans ce cas, il existe également dans la solution des ions Mg^{++} (ce qui se produit généralement lors de l'analyse des corps composés naturels et des produits industriels), par suite de la coprécipitation et de la précipitation ultérieure on obtient un précipité fortement souillé par des impuretés à base de MgC_2O_4. Pour éliminer ces impuretés, on filtre le précipité obtenu, on le lave et on le dissout dans HCl. On obtient alors une solution contenant tout le calcium présent dans le corps étudié et une quantité négligeable de magnésium qui existait dans ce corps (lors de la précipitation, on a coprécipité une quantité relativement faible de magnésium). Si, après avoir neutralisé l'acide, on répète la précipitation de CaC_2O_4 (c'est-à-dire on reprécipite CaC_2O_4), cette opération répétée aura lieu en présence d'une concentration en ions Mg^{++} plusieurs fois plus faible que la première fois. C'est pour cette raison que le précipité de CaC_2O_4 obtenu est pratiquement libre à présent de toute addition de MgC_2O_4. Cette méthode est également utilisée avec succès pour obtenir des précipités purs, et dans beaucoup d'autres cas.

Si, toutefois, on ne peut appliquer cette méthode pour une raison quelconque (par exemple, si le précipité, comme dans le cas de $BaSO_4$, n'est pas soluble dans les acides ou dans les autres solvants), il faut recourir à une séparation préalable des ions coprécipités de l'ion à déterminer. Mais, cette séparation est parfois fortement compliquée par des phénomènes de coprécipitation et, pour cette raison, il n'est pas toujours possible de la réaliser.

Si on ne réussit pas à affaiblir d'une manière suffisante la coprécipitation ou à séparer l'impureté coprécipitée, on fait alors une détermination quantitative de cette dernière dans le précipité obtenu et, sur la base de cette détermination, on introduit la correction correspondante dans le résultat d'analyse.

§ 29. Filtration

La filtration et le lavage des précipités sont des opérations très importantes et de grande responsabilité. La précision du résultat d'analyse dépend fortement du soin apporté à son exécution.

Pour la filtration, on utilise dans l'analyse gravimétrique des filtres dits « *sans cendres* », c'est-à-dire fabriqués en papier-filtre d'où l'on a éliminé la plus grande partie des corps minéraux par lavage

aux acides chlorhydrique et fluorhydrique. On trouve ces filtres dans le commerce. Après combustion, ils laissent une quantité infime de cendres dont le poids est indiqué sur l'enveloppe du paquet de filtres de cette sorte. En général, ce poids est tellement faible qu'on peut le négliger; si, par contre, il dépasse 0,0002 g, il faut le soustraire du poids du précipité.

Les filtres sans cendres sont fabriqués en papier plus ou moins serré, conformément aux diverses dimensions des particules des précipités qu'ils sont destinés à séparer. Ainsi, pour débarrasser les précipités des gels amorphes qui sont particulièrement difficiles à filtrer, on utilise les filtres en papier le moins serré, qui filtrent le plus rapidement possible. Un paquet de ces filtres est entouré (aux fins d'identification) par un ruban de papier, de couleur rouge (ou noire). Pour la filtration de la plupart des précipités, on peut choisir des filtres en papier moyennement serré (ruban blanc), et enfin, pour la filtration des précipités à particules microgrenues, tels que $BaSO_4$ ou CaC_2O_4, on utilise les filtres en papier le plus serré, dits les filtres à « baryte » (ruban bleu).

Parfois, pour éviter le colmatage trop fort des pores du filtre par les particules du précipité (en particulier, dans le cas des précipités gélatineux) on place préalablement sur le filtre un peu de « pulpe de papier ». Pour préparer cette pulpe de papier, on traite du papier-filtre sans cendres par HCl concentré (pas plus de 2 à 3 minutes); après quoi, on ajoute à l'acide de l'eau et on mélange jusqu'à décomposition du papier en fibres isolées. On filtre la pulpe de papier obtenue, on la lave soigneusement jusqu'à élimination de tout l'acide et on la conserve sous forme de suspension dans l'eau.

Quand on procède à la filtration, il est extrêmement important de choisir correctement les dimensions du filtre; *il faut alors se guider non pas sur le volume du liquide à filtrer mais sur la quantité du précipité*. Le précipité ne doit pas occuper plus de la moitié du filtre parce qu'autrement il ne serait pas possible de le laver convenablement. Il ne faut pas non plus se servir de filtres trop grands, dans ce cas on doit évidemment les laver assez longuement pour éliminer les corps qu'ils ont adsorbés de la solution. On choisit l'entonnoir de manière que le filtre n'approche pas à plus de 5 à 15 mm de son bord.

En général, les entonnoirs ont un angle de 60°. Pour qu'un filtre convienne bien à ce genre d'entonnoir, il faut le plier en deux, puis encore une fois en deux, de façon que les lignes de pliage soient perpendiculaires. Si l'angle de l'entonnoir n'est pas égal à 60° (ce qui est observé parfois), il ne faut pas pour la deuxième fois plier le filtre en deux, mais le plier de manière qu'on obtienne un angle plus ou moins obtus. En modifiant cet angle et en relevant une des couches de papier vers la plus grande ou la plus petite des parties obtenues, on arrange de sorte que le filtre soit étroitement en contact avec les parois de l'entonnoir (qui doit être absolument sec). On remplit ensuite le filtre

de l'eau distillée, et on le presse avec précaution contre l'entonnoir en appuyant avec un doigt bien lavé (on cherche à éliminer des petites bulles d'air qui se forment entre l'entonnoir et le filtre). Si le filtre est appliqué correctement, lors de la filtration la douille de l'entonnoir se remplit totalement de liquide à filtrer, celui-ci entraîne (par son poids) le liquide qui se trouve dans l'entonnoir, ainsi la filtration est considérablement accélérée*. Dans le cas contraire, de petites bulles d'air pénètrent dans la douille de l'entonnoir, ce qui ralentit fortement le passage du liquide.

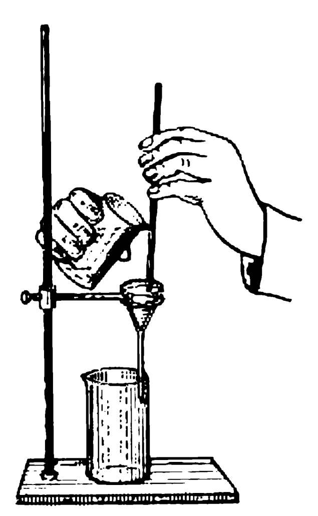


Fig. 18. Filtration

On met l'entonnoir garni de son filtre dans l'anneau du support en plaçant en dessous un bécher propre de telle manière que le bord inférieur de la douille taillé en biseau touche les parois du bécher (fig. 18). On empêche par là même la projection de gouttelettes du liquide pendant la filtration. Il est utile de frotter légèrement avec un doigt la paroi extérieure du bec du bécher dans lequel se trouve le précipité. De cette façon, ce bec ne sera pas mouillé par l'eau, et les gouttes du liquide à filtrer ne couleront pas sur la paroi extérieure du bécher.

Si l'on veut retarder le plus longtemps possible le moment où pendant la filtration les pores du filtre seront colmatés par les particules du précipité, on doit préalablement *décanter* le liquide. Pour cela, on verse avec précaution le liquide sur le filtre en s'efforçant de ne pas troubler le précipité. Afin d'éviter la projection de gouttelettes, il faut faire cette opération *à l'aide d'une baguette de verre*, ainsi que cela est montré sur la fig. 18. L'extrémité inférieure de la baguette doit être maintenue au milieu du filtre, auprès de la partie composée de trois couches de papier, mais sans toucher la surface de ce dernier. Au fur et à mesure du remplissage du filtre, on relève cette baguette de manière qu'elle ne touche pas le liquide.

* Si la douille de l'entonnoir ne se remplit tout de même pas de liquide, on peut agir de la manière suivante. Après avoir rempli le filtre d'eau distillée, on bouche l'orifice inférieur de la douille avec un doigt. Au moyen de l'index de l'autre main, on comprime contre la paroi de l'entonnoir (sous l'eau) la partie du filtre composée de trois couches de papier, et on déplace légèrement le filtre vers le haut, afin de laisser s'échapper l'air qui se trouve dans la douille de l'entonnoir. Quand la douille est entièrement remplie de liquide, on ramène le filtre à son emplacement initial et on l'applique étroitement contre le bécher.

On remplit le filtre de liquide jusqu'au bord. Le niveau du liquide doit se trouver de 5 mm plus bas que le bord du filtre.

Quand on veut cesser de verser le liquide, on redresse le bécher en faisant glisser son bec vers le haut, le long de la baguette. De cette manière, on évite l'écoulement de la dernière goutte de liquide sur

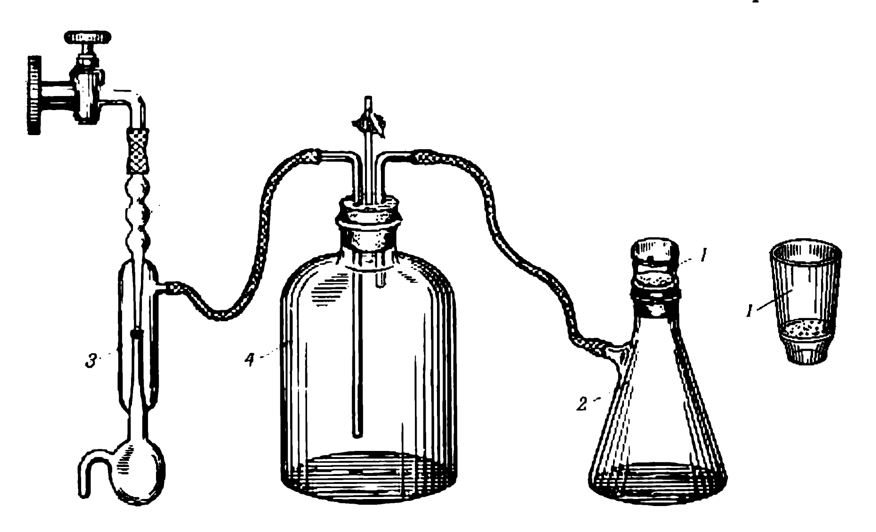


Fig. 19. Filtration à travers un creuset filtrant en verre fritté:
1 — creuset filtrant; 2 — fiole d'Erlenmeyer pour aspiration; 3 — trompe à vide; 4 — flacon de garde

la paroi extérieure du bécher. En ramenant le bécher en position verticale, on y transfère la baguette de verre en veillant soigneusement à ne pas perdre la goutte suspendue à son extrémité. En règle générale, la *baguette doit se trouver soit au-dessus du filtre, soit dans le bécher*. Il ne faut pas la poser sur une table ou sur une étagère parce que dans ce cas on perd les particules du précipité qui y restent adhérées.

On continue la filtration tant qu'on peut encore déverser du liquide provenant du précipité. Ensuite, s'étant être assuré de la transparence du filtrat, on jette celui-ci (si l'on n'a pas l'intention de l'étudier ultérieurement); puis, on passe au lavage du précipité.

Filtration à travers les creusets filtrants en verre fritté. Pour filtrer, il est très pratique d'employer des creusets ou des tubes (ou des entonnoirs) en verre fritté fabriqués spécialement dans ce but, au lieu de se servir de filtres ordinaires en papier qui ont été décrits ci-dessus. Ces creusets filtrants de verre fritté, couramment utilisés au cours des derniers temps dans les travaux pratiques de laboratoire, sont de petits vases en verre dans lesquels on a soudé intérieurement

un petit disque en verre fritté, constituant une couche filtrante qui remplace le papier. On fabrique les disques d'une porosité différente. Dans le commerce, il existe quatre espèces de creusets filtrants, désignées par des numéros (du n° 1 au n° 4) : la grandeur des pores va en diminuant avec l'accroissement du numéro. Pour les travaux d'analyse, on utilise les creusets ayant les pores les plus petits (n° 3 et n° 4).

On procède à la filtration à travers ces creusets sous pression réduite. Le creuset filtrant *1* (fig. 19) est maintenu par une bague en caoutchouc dans le col d'une fiole d'Erlenmeyer (*2*) destinée à l'aspiration; on fait communiquer un tube adducteur de la fiole avec une trompe à eau ou une trompe à vide quelconque (*3*) par l'intermédiaire d'un flacon de garde (*4*). Grâce au vide créé dans la fiole, la pression atmosphérique chasse le liquide à travers les pores du filtre, tandis que le précipité se trouve retenu.

Au lieu des creusets filtrants en verre, on utilise parfois les *creusets de Gooch* où le filtre est constitué par une couche de fibres d'amiante, placée sur la grille qui forme le fond du creuset.

Pour la filtration, on emploie également des creusets en porcelaine à fond poreux, dont on se sert de la même manière que des creusets en verre fritté. Contrairement aux creusets en verre, les creusets en porcelaine supportent une très forte élévation de température, mais ils sont plus hygroscopiques.

§ 30. Lavage des précipités

Le but du lavage est d'éliminer les impuretés adsorbées à la surface du précipité, ainsi que la solution mère qui imprègne ce précipité. Les impuretés adsorbées se trouvent en équilibre avec les ions correspondants dans la solution. Pour cette raison, quand, lors du lavage, on remplace cette solution par de l'eau pure (ou par un liquide de lavage quelconque) dont la concentration en ions considérés est égale à zéro, le phénomène de désorption doit prévaloir sur le phénomène d'adsorption. Par suite, le précipité est progressivement libéré des impuretés adsorbées et, en fin de compte, on obtient généralement un précipité suffisamment pur*.

Composition des liquides de lavage. Quand on lave les précipités, il est très important de savoir à quel liquide on aura recours pour laver le précipité donné. Lorsqu'on a à résoudre ce problème, il est indispensable de distinguer les quatre cas suivants.

---

* Rappelons que *par voie de lavage on ne peut éliminer que les impuretés adsorbées à la surface du précipité.* Par contre, quand les impuretés considérées sont occluses, c'est-à-dire se trouvent à l'intérieur des particules du précipité, si l'on veut obtenir des précipités suffisamment purs il faut recourir à d'autres méthodes qui ont été examinées au § 28.

L a v a g e   p a r   u n e   s o l u t i o n   d e   p r é c i p i t a n t. Il est très rare (§ 18) que la solubilité des composés obtenus lors de la précipitation soit suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger. Dans la plupart des cas, si l'on ne prend pas de mesures spéciales, la perte due à la solubilité du précipité lors du lavage est plus grande que l'erreur de pesée admissible. Dans ces cas, dans le *liquide de lavage il convient d'introduire un ion précipitant, par exemple: laver le précipité dans une solution diluée du précipitant*. Etant donné que le produit des concentrations (ou plus exactement des activités) des ions doit rester constant, la solubilité du précipité s'abaissera jusqu'à une valeur qu'on pourra négliger, ce qui sera dû à l'accroissement de la concentration en ion précipitant de la solution. Evidemment le précipitant à ajouter (ou bien un électrolyte quelconque qui contient l'ion précipitant) doit obligatoirement être un corps volatil afin que l'excès de précipitant puisse être intégralement éliminé du précipité lors de la calcination.

Pour diminuer la perte due à la solubilité, on recourt parfois au lavage par une solution saturée du composé qui se trouve dans le précipité (méthode de A. Vassiliev). Ainsi, on lave le précipité de $PbSO_4$ par une solution saturée de ce corps, etc.

Voici des exemples de calcul des pertes dues à la solubilité du drécipité lors du lavage par l'eau pure ou par une solution diluée pu précipitant.

Exemple 1. Calculer la perte due à la solubilité lors du lavage de 0,1 g de précipité de CaC_2O_4 par 200 ml d'eau.

S o l u t i o n. Calculons d'abord la solubilité exprimée en mol/l de CaC_2O_4 (Kps = $2,6 \cdot 10^{-9}$). En désignant la solubilité par x, nous obtiendrons:

$$[Ca^{++}] = x; \quad [C_2O_4^{--}] = x$$

et

$$[Ca^{++}]\,[C_2O_4^{--}] = x^2 = 2,6 \cdot 10^{-9}$$

d'où

$$x = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{26 \cdot 10^{-10}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Par conséquent, la quantité de CaC_2O_4 dissoute* dans 200 ml d'eau est:

$$5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0,2 \approx 0,0013 \text{ g}$$

Pour le calcul du pourcentage d'erreur due à la dissolution du précipité lors du lavage, établissons la proportion:

$$0,1 - 100\%$$

$$0,0013 - y$$

$$y = \frac{0,0013 \cdot 100}{0,1} = 1,3\ \%$$

* Le nombre 128 représente la masse moléculaire de CaC_2O_4 (en chiffres ronds).

Exemple 2. Quelle sera la perte indiquée dans l'exemple 1 si le précipité de CaC_2O_4 est lavé non à l'eau, mais à une solution 0,01 *M* de $(NH_4)_2C_2O_4$.

S o l u t i o n. En désignant par x la solubilité de CaC_2O_4 exprimée en mol/l, on peut écrire:

$$[Ca^{++}]=x; \quad [C_2O_4^{--}]=0,01+x$$

Etant donné que la valeur de x est faible par rapport à 0,01, on peut la négliger, alors:

$$[Ca^{++}][C_2O_4^{--}]=x\cdot 0,01=2,6\cdot 10^{-9}$$

ou

$$x=2,6\cdot 10^{-7}$$

On en déduit que la perte due à la solubilité est égale * à:

a) en grammes

$$2,6\cdot 10^{-7}\cdot 128\cdot 0,2=0,0000067 \text{ g}$$

b) en pourcentage

$$y=\frac{0,0000067\cdot 100}{0,1}=0,0067 \%$$

La confrontation des résultats montre que l'erreur due à la solubilité de CaC_2O_4 lors du lavage à l'eau est presque sept fois supérieure à l'erreur de pesée admissible, alors que l'erreur due à la solubilité de CaC_2O_4 lors du lavage par une solution de sel contenant un ion commun est faible au point de devenir absolument négligeable.

L a v a g e p a r u n e s o l u t i o n d'é l e c t r o l y t e. Lors du lavage de nombreux précipités à l'eau pure, on observe ce qu'on appelle *peptisation* du précipité, c'est-à-dire le passage de ce précipité à l'état de solution colloïdale et, par conséquent, le passage d'une partie du précipité à travers le filtre. Pour expliquer ce phénomène, il faut tenir compte de ce que l'électrolyte-coagulant ajouté lors de la précipitation est progressivement éliminé par voie de lavage, ainsi d'ailleurs que tous les autres électrolytes. Pour cette raison, les micelles du corps à précipiter, qui étaient initialement coagulées, reçoivent de nouveau une charge et commencent à se repousser mutuellement. A la suite de cela, des agrégats importants se décomposent à nouveau en micelles très fines qui passent librement à travers les pores du filtre.

Pour combattre ce phénomène indésirable, il faut laver le précipité non pas à l'eau pure mais à une solution diluée d'un électrolyte quelconque. Dans ce cas les ions de l'électrolyte utilisé pour le lavage viendront se remettre à la place des ions adsorbés qui seront éliminés du précipité, c'est-à-dire il se produira ce qu'on appelle *adsorption par échange*. De cette manière, la peptisation du précipité

* Etant donné qu'on n'a pas tenu compte des coefficients d'activité des ions dans le calcul considéré, celui-ci n'est qu'approximatif. On peut faire un calcul plus exact, ainsi que cela a été expliqué au § 20 (exemple 2).

sera évitée. L'électrolyte utilisé devra être un corps volatil et, lors de la calcination, être entièrement éliminé du précipité.

On utilise pratiquement à ces fins soit des acides volatils (si ces derniers ne dissolvent pas le précipité), soit des sels ammoniacaux. Evidemment, on n'a pas à tenir compte de ce que l'électrolyte-coagulant contient un ion commun avec le précipité, étant donné que l'électrolyte-coagulant joue ici un rôle totalement différent de celui du cas examiné ci-dessus.

Lavage par des corps qui empêchent l'hydrolyse du précipité. Lors du lavage à l'eau pure les précipités subissent parfois l'hydrolyse; ceci peut quelquefois augmenter la solubilité du précipité ou aboutir à ce que le précipité pondéral ne soit plus un corps individualisé, d'une formule chimique rigoureusement déterminée. Pour éviter cela, on procède à un lavage par une solution des corps qui empêchent l'hydrolyse du précipité. Ainsi, par exemple, on lave par une solution ammoniacale diluée le précipité de $MgNH_4PO_4$ dont l'hydrolyse aboutit à la formation de NH_4OH:

$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftarrows MgHPO_4 + NH_4OH$$

La présence d'ammoniaque dans le liquide de lavage fait reculer l'équilibre d'hydrolyse à gauche, c'est-à-dire diminue le degré d'hydrolyse de $MgNH_4PO_4$.

Lavage à l'eau. Dans les cas où l'on n'a pas à craindre ni les pertes dues à la solubilité, ni la formation des solutions colloïdales, ni l'hydrolyse, les précipités sont simplement lavés à l'eau distillée.

Il est avantageux d'utiliser un liquide de lavage à chaud parce qu'en raison de la diminution du coefficient de viscosité, due à l'élévation de température, les liquides chauds sont plus rapidement filtrés que les liquides froids. Ainsi, par exemple, on peut filtrer l'eau à 100° environ deux fois plus vite que l'eau à 20° et environ quatre fois plus vite que l'eau à 0°. De plus, l'adsorption diminue aussi avec l'augmentation de température.

Il faut, toutefois, tenir compte également de ce que la perte due à la solubilité du précipité augmente avec l'élévation de température (§ 21). Par conséquent, il est indispensable de laver les précipités dont la solubilité augmente avec l'élévation de température par un liquide de lavage froid et non par un liquide chaud.

Mode opératoire. On procède à l'opération de lavage en commençant par une décantation*, et ensuite on lave le précipité sur le filtre. Lors du lavage par voie de décantation, on verse dans le bécher con-

* Rappelons qu'on appelle *décantation* le déversement, fait avec précaution, d'un liquide à partir d'un précipité qui s'est déposé sur le filtre (p. 131).

tenant le précipité une certaine quantité de liquide de lavage; on mélange soigneusement et, après avoir laissé se déposer les particules du précipité, on verse le plus complètement possible le liquide sur le filtre, le long de la baguette de verre; et c'est seulement ensuite qu'on verse dans le bécher une nouvelle portion de liquide de lavage. Il n'est pas difficile de comprendre que l'élimination par lavage des impuretés contenues dans le précipité est fortement accélérée par ce procédé.

Supposons, par exemple, que la quantité d'impureté à laver est égale à 0,1 g; la quantité de liquide utilisée pour chaque décantation étant égale à 20 ml dont on déverse 90 % sur le filtre (c'est-à-dire 18 ml), 10 % (c'est-à-dire 2 ml) restent dans le verre. On a alors:

	Quantité éliminée (en g)	Quantité restante (en g)
à la première décantation .	0,09	0,01
— — deuxième — . .	0,009	0,001
— — troisième — . .	0,0009	0,0001

De cette manière, la quantité d'impureté éliminée diminue d'après une progression géométrique dont le dénominateur serait 0,1. Si nous laissions chaque fois dans le bécher non pas 2 mais 10 ml, le dénominateur de la progression serait égal à 0,5, et le lavage serait fortement ralenti*.

L'avantage qu'il y a à procéder au lavage par voie de décantation est évident; dans ce cas, le précipité est très soigneusement mélangé avec le liquide de lavage et en même temps les particules du précipité n'obturent presque pas les pores du filtre.

On répète la décantation plusieurs fois; après quoi, on transfère «quantitativement» (c'est-à-dire intégralement, sans perte) le précipité sur le filtre. Pour cette raison, après avoir agité dans le liquide de lavage une petite quantité de précipité, on verse avec précaution la suspension obtenue sur le filtre, le long de la baguette. *C'est là une phase extrêmement importante du travail*: *la perte d'une goutte de liquide trouble peut fausser complètement le résultat de l'analyse.* En rinçant le bécher avec de petites portions de liquide de lavage, prélevées dans la pissette et en déversant chaque fois sur le filtre le liquide qui contient des particules du précipité, on s'efforce de transférer ce précipité, le plus complètement possible, sur le filtre. A la fin de l'opération, on enlève toutes les particules du précipité qui adhèrent aux parois du bécher à l'aide d'un petit morceau de filtre sans cendres en déplaçant ce dernier à l'intérieur du bécher à l'aide de la baguette de verre. En se servant d'un autre petit morceau

* A partir des chiffres cités ci-dessus, on déduit qu'il suffit d'un lavage répété 3 à 4 fois pour éliminer les impuretés du précipité. Toutefois, en réalité on est obligé de laver davantage étant donné que les impuretés sont retenues dans le précipité par les forces d'adsorption.

de filtre, on essuie la baguette et on place ces deux petits morceaux sur le filtre. On peut également éliminer les particules du précipité qui sont collées aux parois du bécher et à la baguette, en les frottant avec une autre baguette de verre sur laquelle on a mis un capuchon en caoutchouc (qu'on rince avec un jet d'eau de la pissette).

Après avoir vérifié qu'il ne reste plus de particules du précipité ni dans le bécher ni sur la baguette, on passe au lavage définitif du précipité sur le filtre. La méthode la plus pratique est de se servir d'une pissette (fig. 20). Afin d'éviter les projections de gouttelettes, il faut diriger le jet de liquide non pas sur le précipité, c'est-à-dire au milieu du filtre, mais sur sa surface latérale, le plus près possible du bord supérieur. En promenant l'extrémité du tube effilé le long du bord circulaire du filtre, on s'efforce de laver progressivement le précipité en le repoussant vers la partie inférieure. Lors de cette opération, *comme dans le cas de la décantation, il faut laisser s'écouler complètement tout le liquide du fond du filtre avant d'y ajouter une nouvelle portion.*

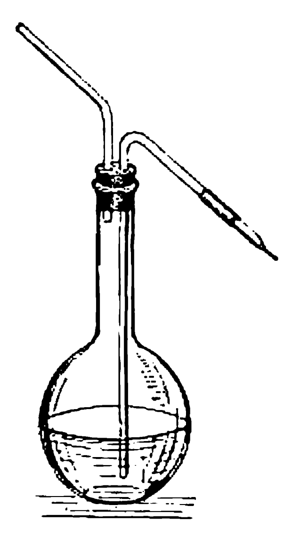


Fig. 20. Pissette

Si l'on peut supposer que l'impureté à éliminer par lavage soit entièrement chassée, on fait un *essai pour s'assurer que le lavage est terminé.*

Pour cela, à la place du bécher, on met sous l'entonnoir un tube à essai propre ou un verre de montre et, après avoir recueilli quelques millilitres du liquide qui s'écoule du filtre, on effectue un essai sur ce liquide à l'aide d'un réactif convenable qui permet de juger de l'absence de l'ion que l'on cherche à éliminer. On continue le lavage jusqu'à ce que la réaction fournisse un résultat négatif.

Il faut terminer obligatoirement la filtration et le lavage au cours de la même séance, car s'il en était autrement, le précipité se dessécherait, et il deviendrait impossible de le laver.

§ 31. Séchage et calcination des précipités

On recouvre l'entonnoir qui contient le précipité lavé par une feuille* de papier-filtre mouillée d'eau distillée (et non pas de filtre sans cendres !).

* Afin de ne pas confondre les précipités, il convient d'écrire au crayon ordinaire (et non au crayon à copier) sur cette feuille le nom de l'opérateur, ainsi que la formule du précipité.

On fait adhérer étroitement les bords du papier qui dépassent la paroi extérieure de l'entonnoir en les raccourcissant simultanément. Il se forme ainsi un petit couvercle (adhérant très étroitement) qui protège le précipité contre les poussières, les courants d'air, etc. Sous cette forme, l'entonnoir avec le précipité sont placés ensemble,

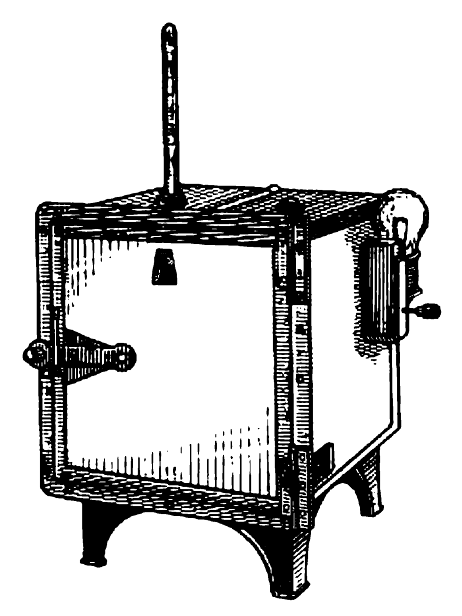


Fig. 21. Etuve électrique avec thermostat

pendant 2 à 3 minutes, dans une étuve dont la température est maintenue à environ 90 ou 105° (sans la dépasser, sinon le filtre se carboniserait et se détruirait lorsqu'on l'extrairait de l'entonnoir).

On utilise en général dans les laboratoires des étuves de séchage électrique (fig. 21). Dans le bas de celles-ci sont disposés quelques éléments chauffants recouverts d'une feuille métallique percée d'ouvertures. Sur la paroi extérieure de l'étuve, il y a des interrupteurs qui servent à la mise en circuit ou à la déconnexion d'un certain nombre d'éléments, permettant ainsi de régler la température. Il est particulièrement commode de se servir d'une étuve munie d'un thermostat entretenant automatiquement une température constante. A l'intérieur de l'étuve sont installés des rayonnages percés de trous (dans lesquels on place les tubes contenant les précipités).

Il est évident que si l'on ne calcine pas le précipité le même jour, il n'est pas nécessaire de le placer dans l'étuve étant donné qu'il aura également le temps de sécher à la température ordinaire.

Les précipités sont calcinés dans des creusets en porcelaine ou en platine. En procédant à la calcination, il est indispensable de connaître le poids net du creuset vide et d'être sûr que ce poids ne se modifiera pas lors de la calcination. Pour cette raison, *on cuit préalablement*

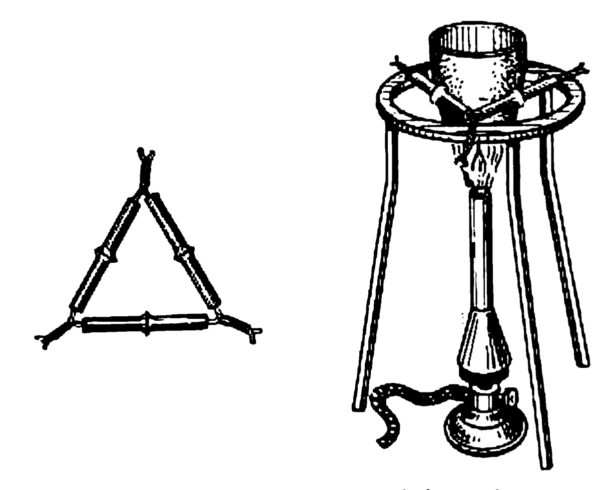


Fig. 22. Chauffage du creuset sur le triangle en porcelaine

le creuset jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'au moment où le poids du creuset ne varie plus.

Le creuset est chauffé dans les mêmes conditions que celles où, ultérieurement, on calcinera le précipité. On procède au chauffage du creuset à l'avance, parallèlement à l'exécution des opérations précédant l'analyse. Pour y arriver, on place le creuset propre et sec sur un triangle en porcelaine posé sur l'anneau d'un support (fig. 22). Le creuset est chauffé à la flamme d'un bec Bunsen de manière que le cône bleu de la flamme se trouve à quelques millimètres plus bas que le fond du creuset.

Rappelons que lorsqu'on se sert d'un bec Bunsen, il faut soigneusement régler l'arrivée d'air. Dans le cas d'un excès de celui-ci, la flamme peut «s'échapper» ou s'éteindre; au contraire, en cas de manque d'air, on obtient une flamme fuligineuse, de température peu élévée.

Quinze à vingt minutes de chauffage écoulés, on enlève le brûleur et, après avoir laissé refroidir le creuset incandescent pendant 1 à 2 minutes, on procède au refroidissement ultérieur du creuset dans un dessiccateur (fig. 5) afin que le creuset n'absorbe pas la vapeur d'eau de l'air et n'augmente pas ainsi de poids. Lors de cette opération, on pousse de côté le couvercle du dessiccateur au lieu de le lever

et, après l'avoir ôté, on pose le creuset à l'aide de pinces (fig. 23) dans l'une des cavités ménagées dans le porte-creuset en porcelaine du dessiccateur. Il ne faut pas refermer immédiatement le dessiccateur par son couvercle, on ne le fait que quelques minutes après, autrement il risque de se former à l'intérieur un vide dû au refroidissement; par suite de quoi, il sera difficile et même impossible d'enlever le couvercle. Le dessiccateur contenant le creuset doit être transporté dans la chambre de pesée; il doit y séjourner pendant 20 à 25 minutes

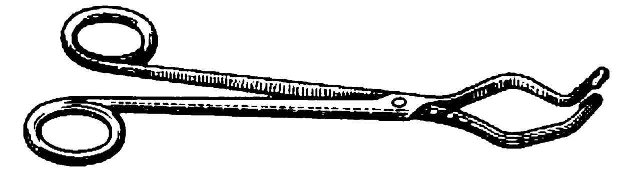


Fig. 23. Pinces à creusets

afin qu'il ait le temps de prendre la température de la balance et que la pesée puisse ainsi donner un résultat exact.

Après avoir pesé le creuset et noté son poids, on le chauffe à nouveau, on le refroidit dans le dessiccateur et on le pèse. Si le deuxième résultat ne diffère pas plus de 0,0002 g du premier, on peut estimer que le poids constant du creuset est atteint. Dans le cas contraire, on répète encore plusieurs fois le chauffage suivi à chaque fois d'une pesée, etc.

Il est évident que tous les résultats des pesées répétées, même s'ils sont identiques, doivent être obligatoirement inscrits dans le journal de laboratoire. Très souvent, on préfère calciner les précipités non à l'aide d'un bec Bunsen mais dans un four à moufle électrique. On utilise en général un four à moufle (fig. 24) où l'on peut simultanément calciner de 10 à 25 creusets, ou bien un four à creuset (fig. 25) conçu pour la calcination d'un seul creuset et qui consomme une quantité notablement plus faible d'énergie électrique.

Pour obtenir une température élevée dans les fours électriques, on se sert d'un conducteur à haute résistance, enroulé sur une embase en céramique. On obtient des températures de l'ordre de 800 à 1000° en employant un fil de nichrome, et des températures de 1100 à 1200° en recourant à certains alliages spéciaux. Outre les conducteurs métalliques, on emploie aussi dans les fours électriques ce qu'on appelle tiges de silite permettant d'atteindre des températures de 1350 à 1400°.

On relie les fours à moufle au réseau électrique à l'aide d'un rhéostat qui permet de régler la température. Certains fours sont munis de thermostats automatiques. Il est évident que si l'on calcine un précipité obtenu lors de l'analyse dans un four à moufle (ou

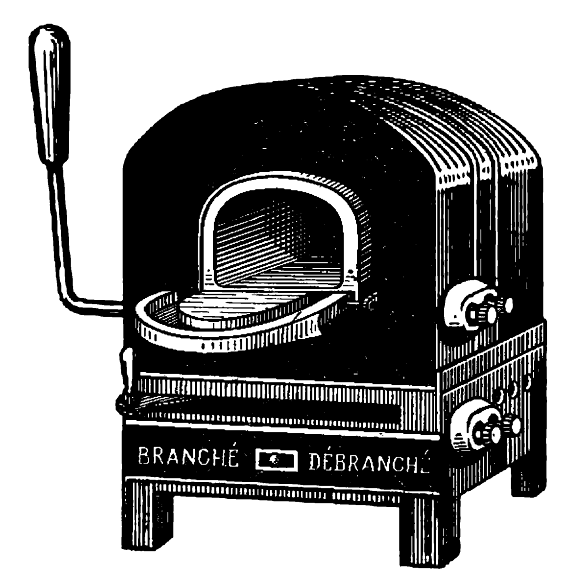
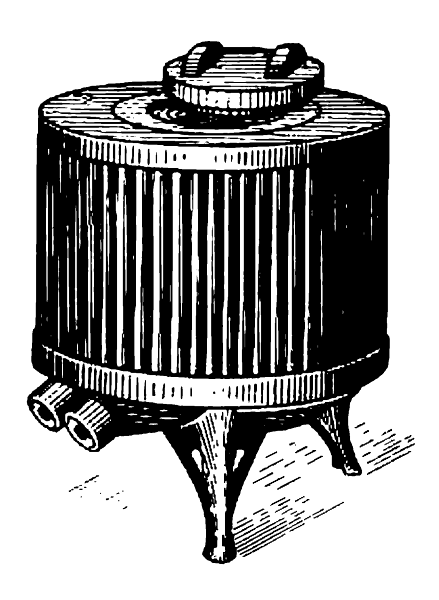


Fig. 24. Four à moufle


Fig. 25. Four à creuset

dans un four à creuset), il faut également calciner le creuset vide dans le même type de four.

Mode opératoire. Calcination du précipité étalé sur son filtre. On extrait de l'entonnoir le filtre avec le précipité à l'aide d'une baguette de verre à bout effilé (ou d'un cure-dent propre fait avec une plume d'oie). On enroule les bords du filtre de manière que le précipité soit entouré de tous les côtés par le papier et on place le filtre, le sommet du cône vers le haut, dans le creuset amené à poids constant.

Il faut exécuter ces opérations avec beaucoup de précautions en s'efforçant de ne pas disperser et de ne pas perdre le précipité. Il faut prendre le filtre par sa surface extérieure dans la partie où il est constitué de trois couches de papier-filtre. Afin d'éviter la perte de précipité, il vaut mieux ne pas le sécher complètement, mais sortir le filtre de son entonnoir quand il est encore un peu humide.

Après avoir placé le creuset avec le précipité dans le triangle posé sur l'anneau du support, on commence à le chauffer, avec beaucoup de précautions, au-dessus de la flamme d'un bec de manière que le filtre sèche totalement et qu'ensuite il se carbonise lentement sans s'enflammer (s'il se produisait une combustion, les particules extrêmement fines du précipité pourraient être répandues). Au cas où il y aurait combustion, retirer le bec et attendre jusqu'à ce que la flamme du filtre s'éteigne (mais il ne faut pas essayer à la souffler !). Quand le filtre est carbonisé et cesse de fumer, augmenter progressivement la flamme du bec. En même temps, veiller à ce que le fond du creuset n'entre pas en contact avec le cône bleu intérieur de la flamme.

A ce stade de travail, pour obtenir un meilleur afflux d'air, il faut poser le creuset, en l'inclinant, dans le triangle et le tourner de temps en temps à l'aide des pinces de manière que la couche charbonneuse déposée sur les parois du creuset brûle et que le filtre soit totalement inciné. Une fois tout le charbon brûlé, on prolonge la calcination du creuset pendant 15 à 20 minutes; après quoi on le transmet dans le dessiccateur et on le pèse après refroidissement. Pour être certain que les phénomènes chimiques qui se produisent lors de la calcination sont achevés, on calcine de nouveau le creuset pendant 15 à 20 minutes, on le pèse derechef, etc., jusqu'à ce qu'on obtienne un poids constant.

Lors de la calcination dans un four à moufle électrique, on commence par carboniser le filtre sur un bec Bunsen (ou sur un réchaud électrique); c'est seulement lorsque le filtre cesse de fumer qu'on place le creuset dans le four à moufle.

Calcination du précipité séparé de son filtre. Beaucoup de précipités sont partiellement réduits par le charbon et les produits de la combustion incomplète du filtre. Pour

cette raison, il est impossible de les calciner selon le procédé décrit ci-dessus. Dans ce cas on enlève le précipité le plus complètement possible du filtre et le dépose sur une feuille de papier glacé, on réduit en cendre le filtre dans le creuset, on y met le précipité qui a été séparé auparavant et on le calcine.

En pratique, l'opération susmentionnée se trouve être plus compliquée parce qu'il est impossible d'enlever totalement le précipité du filtre. Une partie du précipité, restée sur le filtre lors de l'incinération de ce dernier, est réduite. Par conséquent, avant de transférer la masse principale du précipité dans le creuset, il est indispensable au préalable de transformer la partie réduite en un corps composé désiré, par action de réactifs convenables. Par exemple, une partie du précipité de AgCl réduit par le charbon du filtre en argent métallique est traitée par quelques gouttes de HNO_3 et de HCl. Dans ce cas se déroulent les réactions suivantes:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + H_2O + NO_2\uparrow$$

$$AgNO_3 + HCl = \downarrow AgCl + HNO_3$$

Après avoir éliminé un excès d'acides par évaporation, on transfère la partie incinérée du précipité dans le creuset et on la calcine avec précaution*.

On pourrait en général éviter les complications indiquées si l'on se passait totalement de calcination en remplaçant cette opération par le séchage du précipité jusqu'à poids constant. Dans ce cas on procède à la filtration non à travers un filtre en papier mais à travers un creuset filtrant en verre fritté (p. 132). Evidemment, ce creuset doit être préalablement ramené à poids constant à la même température.

Cette méthode de travail est parfois plus pratique parce qu'elle permet d'obtenir un précipité pondéral plus aisé à manipuler. Ainsi, par exemple, si le précipité de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ est calciné, nous obtiendrons à titre de précipité pondéral CaO (il sera difficile de peser exactement ce corps étant donné qu'il absorbe de la vapeur d'eau et de CO_2 de l'air). On peut remplacer la calcination par un séchage (à une température plus basse) jusqu'à poids constant du précipité dans un creuset filtrant. Le précipité pondéral ne sera pas dans ce cas l'oxyde de calcium mais l'oxalate de calcium $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ qui n'a pas les propriétés susmentionnées et qui, de plus, a un poids moléculaire plus élevé.

Le séchage du précipité de AgCl jusqu'à poids constant est aussi plus avantageux parce que si la calcination est effectuée sans prendre suffisamment de précautions, le précipité est partiellement décomposé. Lors du séchage, le danger de décomposition de AgCl est exclu.

---

* Pour nous exprimer plus exactement, disons qu'on chauffe jusqu'à fusion (au cas où l'on chaufferait plus fortement, AgCl se décomposerait).

§ 32. Calcul des résultats des dosages gravimétriques

Lorsqu'on procède à l'analyse par la méthode de précipitation, on pèse en général non pas la substance dont on veut déterminer la quantité mais une quantité équivalente d'une autre substance, appelée précipité pondéral. Ainsi, par exemple, en dosant le baryum dans le chlorure de baryum, on pèse non pas le baryum élémentaire mais le sel de baryum $BaSO_4$ obtenu au cours de l'analyse. De même, lors du dosage du calcium, on pèse CaO ou $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; lors du dosage du magnésium, on pèse $Mg_2P_2O_7$, etc.

A la fin du dosage, il est indispensable de calculer à quelle quantité du corps à doser correspond la quantité trouvée du précipité pondéral (d'après la différence entre le poids constant du creuset contenant le précipité et celui du creuset vide).

Pour tous les calculs de ce genre, on établit une proportion que l'on peut représenter de la manière suivante:

$$M_{pes.} — M_{dos.}$$
$$a — x$$

$M_{dos.}$ est la masse moléculaire (ou atomique) de la substance (ou de l'élément) à doser;

$M_{pes.}$ est la masse moléculaire du précipité pondéral;

a est le poids trouvé lors de l'analyse du précipité pondéral.

Exemples. Pour trouver la quantité de chlore d'après un poids du précipité de AgCl, égal à 0,1290 g, on établit la proportion:

$$AgCl — Cl$$
$$143{,}3 — 35{,}45$$
$$0{,}1290 — x$$

$$x = 0{,}1290 \cdot \frac{35{,}45}{143{,}3} = 0{,}03192 \text{ g}$$

De même, pour trouver la quantité de magnésium d'après un poids de précipité de $Mg_2P_2O_7$, égal à 0,3515 g, il faut écrire:

$$Mg_2P_2O_7 — 2Mg$$
$$222{,}6 — 2 \cdot 24{,}31$$
$$0{,}3515 — x$$

$$x = 0{,}3515 \cdot \frac{2 \cdot 24{,}31}{222{,}6} = 0{,}07676 \text{ g}$$

Si, au lieu de cela, il fallait chercher à savoir à partir de quelle quantité de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ on obtient 0,3515 g de $Mg_2P_2O_7$, il faudrait écrire la proportion:

$Mg_2P_2O_7$ est obtenu à partir de $2MgSO_4 \cdot 7H_2O$

$$222{,}6 — 2 \cdot 246{,}5$$

$$0{,}3515 — x$$

$$x = 0{,}3515 \cdot \frac{2 \cdot 246{,}5}{222{,}6} = 0{,}7782 \text{ g}$$

D'après les exemples cités, on voit que la quantité à calculer de la substance (ou de l'élément) à doser x est le produit de deux facteurs. L'un d'entre eux est le poids du précipité (a) trouvé lors de l'analyse, c'est une quantité variable qui dépend de la valeur de la prise d'essai prélevée. Au contraire, l'autre facteur, c'est-à-dire le rapport de la masse moléculaire (atomique) de la substance (de l'élément) à doser à la masse moléculaire du précipité pondéral ne dépend pas de la prise d'essai, étant une valeur constante que l'on peut calculer une fois pour toutes les analyses du même genre. On l'appelle *coefficient d'analyse* ou *facteur d'analyse* et on le désigne par F. Par conséquent:

$$x = a \cdot F \qquad (1)$$

Evidemment la quantité F ne reste constante qu'à condition qu'on ne modifie ni le précipité pondéral ni la substance à doser. Ainsi, par exemple, quel que soit le nombre de dosages de magnésium faits d'après le poids du précipité de $Mg_2P_2O_7$ auxquels on procède, le poids du précipité trouvé lors de l'analyse doit toujours être multiplié par la même relation:

$$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 24{,}31}{222{,}6} = 0{,}2183$$

Mais si l'on avait besoin de trouver non pas la quantité de magnésium mais celle de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dans la substance à analyser, le coefficient d'analyse aurait évidemment une autre valeur, c'est-à-dire:

$$F = \frac{2(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 246{,}5}{222{,}6} = 2{,}175$$

Il convient de bien comprendre que pour déterminer le coefficient d'analyse, il faut:

1) diviser la valeur de la masse moléculaire (atomique) du corps (ou de l'élément) à doser par la valeur de la masse moléculaire du précipité pondéral, c'est-à-dire:

$$F = \frac{M_{dos.}}{M_{pes.}}$$

2) prendre les masses moléculaires (atomiques) *avec des coefficients tels qu'ils soient équivalents*, c'est-à-dire qu'ils contiennent un nombre égal d'atomes de l'élément en question.

Ainsi, dans les exemples de calcul de F, la masse atomique de Mg (ou la masse moléculaire de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) a dû être doublée étant donné que la molécule de $Mg_2P_2O_7$ contient deux atomes de Mg.

La signification physique du coefficient d'analyse n'est pas difficile à comprendre. Il suffit dans la formule (1) d'admettre que $a = 1$. Dans ce cas $x = F$. Par conséquent, le coefficient d'analyse montre à combien de grammes de la substance (ou de l'élément) à doser correspond un gramme du précipité pondéral.

Les coefficients d'analyse (avec leurs logarithmes) des dosages gravimétriques les plus importants sont donnés dans les aide-mémoire des chimistes. L'utilisation des coefficients d'analyse facilite beaucoup les calculs: ceci est particulièrement important dans les conditions de travail des laboratoires d'usine où l'on a à faire des analyses en très grand nombre des mêmes éléments.

Toutefois, lors de l'étude de l'analyse quantitative, il vaut mieux ne pas recourir aux tables, il est préférable de calculer les coefficients d'analyse sans avoir recours à ces dernières.

Les analyses scolaires obligent l'étudiant à déterminer la quantité absolue de tel ou tel élément dans la solution (exprimée en grammes). Dans ces cas le calcul de l'analyse se réduit à la multiplication du poids trouvé du précipité par le coefficient d'analyse correspondant.

Par contre, pour les analyses ayant une signification pratique, on ne s'intéresse généralement pas à la quantité absolue de l'élément (ou du composé) à doser, mais à la teneur (exprimée en p. cent) de cet élément dans la substance à analyser. Pour cette raison, si l'on désigne par p le pourcentage cherché et par g la prise d'essai prélevée, on peut écrire:

g g de la substance étudiée contiennent $a \cdot F$ g de la substance à doser
100 — — — — — — p — — — — —

$$p = \frac{a \cdot F \cdot 100}{g} \% \qquad (2)$$

Etant donné qu'on trouve le poids du précipité avec 4 chiffres significatifs, le coefficient d'analyse et tous les résultats de l'analyse doivent contenir ce même nombre de chiffres significatifs (§ 15).

Il faut effectuer les calculs en utilisant les tables de logarithmes et d'antilogarithmes à 4 chiffres.

§ 33. Prélèvement de prises d'essai

On a examiné ci-dessus toutes les opérations de l'analyse gravimétrique par la méthode de précipitation, qui sont les plus importantes et les plus caractéristiques de cette analyse. C'est à ces opérations

que se réduit en général l'analyse si l'on a affaire à une solution qui ne contient pas d'ions étrangers quelconques pouvant gêner la recherche. Dans un cas plus général, l'analyste doit préparer lui-même ce genre de solution avant de procéder à la précipitation.

Pour cette raison, certaines opérations préparatoires doivent toujours précéder la précipitation de l'ion à doser, à savoir: a) prélèvement de la prise d'essai; b) dissolution de celle-ci; c) préparation de la solution pour l'analyse.

Arrêtons-nous tout d'abord à la question du choix de l'importance de la prise d'essai. Il n'est pas difficile de comprendre que des prises d'essai trop grandes ou trop faibles ne sont pas pratiques. En effet, dans le premier cas, on obtiendra un excès de précipité si grand qu'il serait impossible de bien le laver. Avec une prise d'essai trop petite, les erreurs inévitables, commises lors de la pesée et des autres opérations de l'analyse, constitueront un pourcentage trop élevé de la valeur à déterminer, et la précision de l'analyse sera diminuée.

L'expérience a montré que pour la macroanalyse la *quantité la plus avantageuse de précipité (précipité pondéral) est de 0,5 g dans le cas des précipités cristallins, et de 0,1 à 0,3 g dans le cas des précipités amorphes volumineux.*

On a déjà dit que, dans la majorité des cas, on connaît d'avance non seulement la composition qualitative de la substance à analyser, mais même sa teneur approximative en composant à déterminer. Pour cette raison, il est généralement possible de calculer l'importance de la prise d'essai la plus convenable. Prenons connaissance de ce genre de calculs sur des exemples concrets.

Exemple 1. Quelle prise d'essai d'aluns $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ faut-il prendre pour le dosage de l'aluminium sous forme de Al_2O_3?

S o l u t i o n. Etant donné que l'ion Al^{+++} est précipité sous forme d'un précipité volumineux de $Al(OH)_3$ et qu'il est relativement difficile de le séparer par filtration et lavage, il faut partir d'une quantité minimum de précipité pondéral (0,1 g). On peut établir la proportion:

$$2 \cdot 474 \text{ g de } KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \text{ donnent } 102 \text{ g de } Al_2O_3$$

$$x \text{ —— } KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \text{ — } 0{,}1 \text{ —— } Al_2O_3$$

$$x = \frac{0{,}1 \cdot 948}{102} \approx \frac{0{,}1 \cdot 900}{100} \approx 0{,}9 \text{ g}$$

Il est évident qu'il n'y a aucune raison de s'efforcer à peser une quantité exacte de substance qui vient d'être calculée. Par conséquent, le calcul ne sert qu'à l'orientation et doit être fait approximativement (§ 15). Mais, évidemment, la pesée elle-même doit être effectuée avec précision.

Exemple 2. Quelle quantité d'alliage de babbitt de marque B16 faut-il prendre pour doser Pb sous forme de $PbSO_4$ si, d'après la norme soviétique (GOST), la teneur en plomb des babbitts de cette marque est de l'ordre de 65 à 67 %.

S o l u t i o n. Calculons tout d'abord la quantité de plomb métallique libre à partir de laquelle on obtient une quantité optimum de précipité de

$PbSO_4$. Etant donné qu'il s'agit d'un précipité cristallin, établissons la proportion :

$$207 \text{ g de Pb donnent } 303 \text{ g de } PbSO_4$$
$$x \text{ — — Pb — } 0{,}5 \text{ — — } PbSO_4$$
$$x = \frac{207 \cdot 0{,}5}{303}$$

A partir de la teneur moyenne en Pb des babbitts de cette marque (66 %), calculons quelle quantité d'alliage (y) contient la quantité de plomb qui nous est nécessaire (x) :

$$66 \text{ g de Pb sont contenus dans } 100 \text{ g d'alliage}$$
$$x \text{ — — Pb — — — } y \text{ — —}$$
$$y = \frac{100x}{66} = \frac{207 \cdot 0{,}5 \cdot 100}{66 \cdot 303} \approx \frac{200 \cdot 0{,}5 \cdot 100}{70 \cdot 300} \approx 0{,}5 \text{ g}$$

Avec quelle précision faut-il peser lors du prélèvement de la prise d'essai ? L'erreur due à cette opération ne doit évidemment pas dépasser l'erreur tolérée pour tout le dosage. Vu que cette dernière représente des dixièmes de p. cent, on peut admettre que l'erreur se rapportant au prélèvement de la prise d'essai ne doit pas être supérieure à 0,1%. Il en résulte qu'il est indispensable de prélever de petites prises d'essai en les pesant sur des balances analytiques avec une précision de quatre chiffres significatifs. On peut prélever les prises d'essai importantes (de l'ordre de 10 g et plus) en utilisant une balance technique dont la précision est de 0,01 g.

La pesée elle-même doit être faite sur un verre de montre ou dans un vase à tarer, un tube à essai, etc.

Méthode de prélèvement de la prise d'essai. *1er procédé.* Il faut d'abord peser avec précision le verre de montre (ou le vase à tarer) vide; après quoi on y place la quantité nécessaire de la substance à analyser; puis, on pèse le verre de montre contenant la substance. La différence entre ces deux pesées donne le poids de la prise d'essai prélevée. Quand on a terminé les pesées, on introduit avec précaution la substance dans un bécher (ou dans un ballon) où aura lieu la dissolution en y faisant rassembler, par action d'un petit jet d'eau de la pissette, les particules de la substance adhérées au verre de montre (ou bien en les époussetant avec un petit pinceau).

2e procédé. Après avoir placé sur le verre de montre la quantité nécessaire de la substance à analyser, on les pèse ensemble avec précision. On transfère ensuite avec précaution la substance dans un bécher et on pèse de nouveau le verre de montre avec les particules de la substance, adhérant au verre. La différence entre ces deux pesées fournit le poids de la prise d'essai. Ce procédé est particulièrement pratique quand il faut prendre plusieurs prises d'essai de la même substance. Après avoir placé dans un tube à essai (ou dans un vase

à tarer) une quantité de substance, suffisante pour toutes les prises d'essai, on les prélève l'une après l'autre en introduisant les portions nécessaires dans des récipients préparés d'avance, et en pesant chaque fois le tube à essai avec la quantité de la substance, qui y reste.

§ 34. Dissolution. Agglomération (frittage)

Après avoir prélevé la prise d'essai, on passe à sa dissolution (ou à sa décomposition). On utilise en tant que dissolvant l'eau, les acides (ou leurs mélanges), les alcalis ou les oxydants.

Si on a affaire à un corps soluble dans l'eau, on l'y dissout en acidulant la solution dans les cas où l'on peut s'attendre à une hydrolyse avancée. Si le corps est insoluble dans l'eau, on recourt à d'autres solvants ou même au mélange par fusion. Evidemment, le choix du solvant doit être fait au préalable d'après les essais qualitatifs en tenant compte aussi bien de la solubilité des composés obtenus que du caractère des réactions dues à l'action du réactif donné.

Ainsi, par exemple, si on veut dissoudre un alliage de plomb, il faut évidemment choisir l'acide nitrique et non l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique vu que $PbSO_4$ et $PbCl_2$ sont difficilement solubles dans l'eau. Au contraire, lors de la dissolution de l'étain métallique on ne doit pas utiliser l'acide nitrique étant donné que dans ce cas on obtiendrait de l'acide métastannique $(H_2SnO_3)_5$ difficilement soluble.

Pour la dissolution de $CaCO_3$, il convient surtout d'utiliser l'acide chlorhydrique et non l'acide sulfurique en considérant que $CaSO_4$ est difficilement soluble dans l'eau. De même, il est clair qu'il n'y a pas de raison d'utiliser HNO_3 ou bien l'eau régale (mélange d'un volume de HNO_3 concentré et de trois volumes de HCl concentré) parce qu'il ne peut se produire ici aucun phénomène d'oxydo-réduction. Au contraire, lors de l'analyse des minerais sulfureux naturels, il est rationnel d'utiliser des oxydants (par exemple, un mélange de HNO_3-HCl) qui transforment le soufre en ions SO_4^{--}.

Lors du choix du solvant, il faut tenir compte également de la marche ultérieure de l'analyse de la substance étudiée. Ainsi, par exemple, les alliages d'aluminium peuvent être dissous aussi bien dans les acides que dans les bases. Mais ici il est souvent plus avantageux de les dissoudre dans les bases étant donné que seuls l'aluminium et le zinc (qui donnent naissance aux ions AlO_2^- et aux ions ZnO_2^{--}) passeront dans la solution sous l'action des bases, alors que les autres composants tels que Mg, Cu, Mn, Fe, Ca, etc., ne seront pas dissous et pourront être facilement isolés.

De même, en dosant le soufre dans la fonte ou l'acier, on peut utiliser à titre de solvant soit HCl, soit HNO_3. Le choix de l'acide dépend du choix de la méthode à appliquer. Si on a l'intention d'utili-

ser la méthode de sublimation du soufre sous forme de H_2S, on ne peut évidemment admettre l'emploi de HNO_3 qui oxyde H_2S; dans ce cas, il faut traiter la prise d'essai de fonte (ou d'acier) par HCl (ou par H_2SO_4). Au contraire, si l'on veut appliquer la méthode de précipitation du soufre sous forme de $BaSO_4$, il faut faire agir HNO_3 afin que tout le soufre soit oxydé en anions SO_4^{--}, mais on ne doit pas utiliser HCl ou H_2SO_4.

Pendant la dissolution de la substance dans les acides, des gaz CO_2, H_2, H_2S, etc., peuvent se dégager en entraînant des gouttelettes de solution, ce qui mène à une perte de substance. Pour cette raison, il faut effectuer l'opération de dissolution avec beaucoup de précaution en recouvrant d'un verre de montre le récipient dans lequel se produit la dissolution. Les gouttelettes de liquide projetées sur le verre de montre sont rassemblées dans le bécher par un jet d'eau émis par une pissette. Si on pratique la dissolution dans un ballon, on introduit dans son col un entonnoir pour retenir les gouttelettes projetées.

On ne réussit pas toujours à choisir un solvant approprié. Parfois, pour décomposer un corps et faire passer le composant à déterminer dans la solution, il faut recourir à l'agglomération (ou au frittage) de la substance avec certains fondants. Après frittage, on obtient des composés nouveaux qui, contrairement aux corps de départ, sont solubles dans l'eau ou dans les acides. Conformément aux caractères chimiques du corps à analyser, on utilise des fondants différents. Ainsi, pour faire passer dans la solution la modification de Al_2O_3, insoluble dans les acides, on peut (compte tenu des caractères amphotères de cet oxyde) utiliser des fondants alcalins ou acides.

Dans le premier cas, Al_2O_3 est fondu ensemble avec la soude caustique. Il se déroule alors la réaction:

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

Dans le deuxième cas, on utilise à titre de fondant $KHSO_4$. Lors de la fusion, se déroulent les réactions suivantes:

$$6KHSO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3SO_3$$

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O\uparrow$$

Pour la mise en solution des silicates qui sont généralement des sels de divers acides polysiliciques d'une formule générale $m\mathrm{SiO_2} \cdot n\mathrm{H_2O}$, on les fond avec un mélange de Na_2CO_3 et de K_2CO_3. L'utilisation d'un mélange (au lieu d'un seul composé parmi ceux qui viennent d'être mentionnés) est avantageuse parce que les mélanges fondent à des températures plus basses que les corps purs correspondants.

Lors de la fusion il se produit en quelque sorte un remplacement de l'oxyde acide SiO_2 par CO_2. Mais étant donné que beaucoup de carbonates qui se forment alors sont facilement décomposés à haute tempé-

rature, on obtient à la place de ces sels des oxydes des métaux et des silicates de potassium ou de sodium*.

Par fusion avec Na_2CO_3 et K_2CO_3, on effectue également la mise en solution des sulfates difficilement solubles tels que, par exemple, $BaSO_4$, $SrSO_4$ et $CaSO_4$ qui se transforment en carbonates correspondants.

Pour mettre en solution des corps tels que Cr_2O_3 ou le fer chromé $FeO \cdot Cr_2O_3$, il est rationnel d'utiliser des fondants oxydants afin que Cr^{III} qui entre dans leur composition soit oxydé en Cr^{IV}. On emploie, par exemple, comme fondants de ce genre un mélange de Na_2CO_3 avec $NaNO_3$, le peroxyde de sodium Na_2O_2, etc.

On effectue le mélange par fusion dans des creusets faits en matériaux divers. Les plus résistants sont les creusets en platine largement utilisés pour le frittage des silicates. Il faut toutefois tenir compte de ce que les bases et les fondants oxydants attaquent le platine et que certains métaux forment des alliages avec ce corps (p. 52). Ce fait limite l'application des creusets en platine. Lors de la fusion avec des fondants alcalins, on peut se servir à leur place de creusets en argent, et lors de la fusion avec des fondants oxydants employer des creusets en nickel ou en fer. Evidemment, le matériau dont est fait le creuset passe partiellement dans la solution pendant la fusion.

Pour procéder à la fusion, on mélange soigneusement la prise d'essai du corps avec une quantité approximativement quintuple du fondant correspondant**, on place le tout dans le creuset en mettant dessus un couvercle, et on commence à chauffer. On procède très lentement et avec précaution au chauffage parce que si celui-ci était trop poussé, le contenu du creuset pourrait être projeté dehors par les gaz et les vapeurs dégagés. Au bout de 10 à 15 minutes, on intensifie le chauffage et on amène progressivement le contenu du creuset jusqu'à fusion. La fusion étant achevée, on laisse la masse fondue se refroidir complètement; après quoi on fait la lixiviation du contenu du creuset par de l'eau ou on dissout cette masse dans de l'acide dilué. La solution obtenue est analysée comme à l'ordinaire.

Après avoir mis en solution le corps à étudier par un procédé quelconque, et avant de passer à sa détermination, il faut, dans la majorité des cas, préparer la solution d'une manière convenable. Cette préparation comprend toute une série d'opérations variant suivant les cas. On peut rapporter, par exemple, à cette série l'évapora-

* Au lieu de la méthode susdite, pour la décomposition des silicates on utilise souvent l'ébullition avec un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique, le silicium étant éliminé sous forme de fluorure de silicium (SiF_4) gazeux:

$$2KAlSi_3O_8 + 24HF + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + \uparrow 6SiF_4 + 16H_2O$$

** L'excès de fondant est nécessaire pour obtenir la réalisation plus complète de la réaction correspondante.

tion de la solution dans le but d'augmenter la concentration, ou bien l'élimination des acides qui pourraient empêcher le dosage (il s'agit en général de HNO_3). On peut aussi neutraliser les acides et établir le pH nécessaire à la précipitation; additionner les agents de dissimulation destinés à la fixation des ions gênants dans des complexes, etc. Enfin, dans les cas où l'on ne réussit pas à soustraire provisoirement les inconvénients dus à la présence d'ions étrangers dans la solution (en réglant convenablement le pH ou en ayant recours à la dissimulation), on sépare préalablement ces ions de l'ion à doser. La séparation des ions est une opération importante aussi bien dans l'analyse qualitative que dans l'analyse quantitative. Pour cette raison, il est indispensable de s'y arrêter plus en détail.

§ 35. Séparation des ions dans l'analyse quantitative

On utilise diverses méthodes pour la séparation des ions dans l'analyse quantitative. Examinons les plus importantes de celles-ci.

Méthodes chimiques. Les méthodes chimiques de séparation sont basées tout comme dans l'analyse qualitative sur la précipitation d'ions étrangers sous forme de composés difficilement solubles, alors que les ions que l'on désire à séparer restent dans la solution. Après avoir filtré et lavé le précipité obtenu, on aboutit à la séparation des ions correspondants.

La réalisation pratique de l'opération décrite est beaucoup plus compliquée dans les conditions de l'analyse quantitative que dans celles de l'analyse qualitative. Ainsi, lors de cette dernière, lorsqu'on découvre un ion quelconque dans le filtrat obtenu après séparation, il importe seulement que la réaction décelant cet ion soit obtenue. Par contre, dans les conditions de l'analyse quantitative, il est indispensable que la séparation soit suffisamment complète, et il est beaucoup plus difficile d'obtenir ce résultat.

Par exemple, après le lavage des précipités, dans l'analyse qualitative, les eaux de lavage sont en général rejetées; seul le filtrat est étudié. Dans l'analyse quantitative, dans les cas où l'ion à doser reste dans la solution, on ne peut évidemment se borner à analyser le filtrat. On doit rassembler et joindre au filtrat les eaux de lavage; si on les rejetait, il se produirait une perte sensible. Dans beaucoup de cas la solution obtenue de cette manière est trop diluée, et il faut la concentrer par évaporation.

Dans l'analyse quantitative, cette opération doit également s'effectuer autrement que ce n'est le cas de l'analyse qualitative. Pour celle-ci, on peut faire bouillir la solution à évaporer au-dessus d'une flamme recouverte d'une toile métallique, en ayant soin de placer cette solution dans une capsule en porcelaine. Lors de l'analyse quantitative, une telle ébullition est tout à fait inadmissible étant

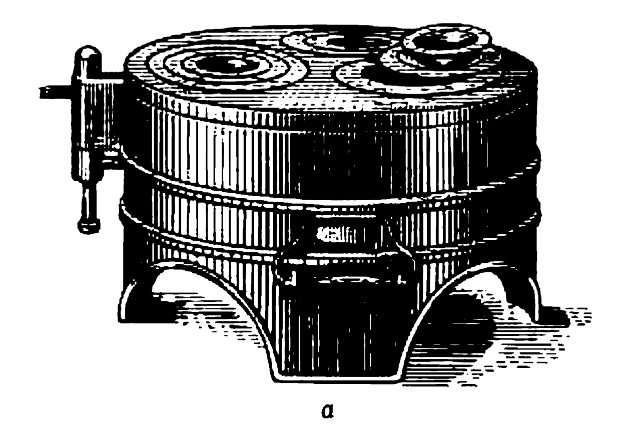
donné que par ce procédé on ne peut éviter de grandes pertes de substances, dues aux projections. Aussi, pour cette détermination, l'évaporation doit-elle s'opérer au bain-marie.

Le bain-marie (fig. 26,*a*) est constitué par un récipient métallique qui comporte une ou plusieurs ouvertures (fermées par des couvercles de diamètres différents) destinées à recevoir les capsules où se produit l'évaporation; ce récipient est rempli d'eau chauffée jusqu'à ébullition par des becs à gaz ou des réchauds électriques.

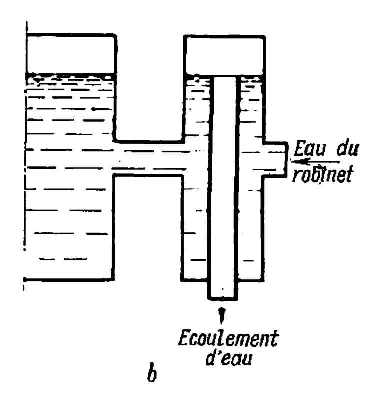
Lorsqu'on place les capsules contenant la solution dans les ouvertures du bain-marie, la solution est chauffée par la vapeur d'eau jusqu'à 100°, mais elle ne peut entrer en ébullition. De cette manière, l'évaporation se produit quelque peu plus lentement mais plus calmement, de sorte que l'éventualité de pertes est ici complètement exclue. En utilisant le bain-marie, il est indispensable de veiller à ce que l'eau qu'il contient ne se vaporise pas complètement et que toutes les ouvertures libres du bain-marie soient bien fermées. Les bains-marie à niveau constant, comme celui représenté sur la fig. 26, sont particulièrement pratiques. Le principe du système destiné à assurer la constance de ce niveau apparaît clairement d'après la fig. 26,*b*. L'eau arrive constamment, par petites quantités, à partir du robinet dans le bain-marie; le surplus du liquide s'écoule dans l'égout.

Les phénomènes de coprécipitation donnent lieu à une complication particulièrement importante de la séparation quantitative des ions. C'est pour cette raison qu'il faut prendre toutes les mesures possibles pour réduire la coprécipitation. Ainsi, on a indiqué aux §§ 27 et 28 que dans beaucoup de cas on peut affaiblir notablement ce phénomène en choisissant convenablement les conditions de la précipitation, par exemple, l'ordre et la rapidité du déversement des solutions, la température, la concentration, etc. Toutefois, dans la majorité des cas, on ne réussit pas à obtenir des précipités suffisamment purs par une seule précipitation; pour cette raison, lors des séparations quantitatives on doit très souvent recourir à la reprécipitation (p. 129). Evidemment, cette dernière augmente considérablement le temps nécessaire à l'analyse étant donné que, premièrement, on est obligé de précipiter, de filtrer et de laver deux fois le précipité et que, deuxièmement, en déterminant des corps restant dans la solution, il est indispensable d'étudier une solution qui contient les deux filtrats avec leurs eaux de lavage, c'est-à-dire d'étudier une solution ayant un grand volume.

A partir de tout ce qui vient d'être dit, il est clair que la séparation des ions dans l'analyse quantitative est une opération très longue et exigeant beaucoup de travail : on y recourt exclusivement dans les cas où elle est absolument indispensable, c'est-à-dire où il n'y a pas de précipitants appropriés, suffisamment spécifiques et pratiques;



a



b

Fig. 26. Bain-marie (*a*) et schéma du réglage automatique du niveau d'eau (*b*)

on y recourt aussi dans les cas où l'on ne peut réprimer l'influence défavorable des ions étrangers en réglant la valeur du pH ou à l'aide de la dissimulation.

Examinons certains précipitants minéraux et organiques qui sont le plus couramment employés dans la séparation des ions par les méthodes de précipitation.

Précipitants minéraux. La majorité des composés minéraux difficilement solubles, utilisés dans les dosages gravimétriques et dans la séparation des ions, sont soit des sels des acides faibles, soit des hydroxydes des métaux. Les plus employés de la première catégorie, tant dans l'analyse qualitative que dans l'analyse quantitative, sont les *sulfures*, c'est-à-dire les sels de l'acide sulfhydrique H_2S. Malgré les désavantages bien connus, liés à l'utilisation de l'acide sulfhydrique, les propriétés des sulfures sont tellement importantes pour l'analyse qu'on est obligé de négliger ces inconvénients.

Il faut tout d'abord noter une très faible solubilité de plusieurs sulfures. Pour toute une série de métaux, les sulfures sont les moins solubles de leurs composés. Cela permet de précipiter les sulfures des métaux en question, ayant des concentrations très faibles en cations correspondants, alors que les autres composés difficilement solubles ne précipiteraient pas dans ces conditions. Par suite de leur très faible solubilité, la plupart des sulfures se forment en présence d'agents destinés à la dissimulation des hydroxydes et de certains sels. Par exemple, tandis que la présence d'acide tartrique dans une solution empêche la précipitation des ions fer et des ions cuivre sous forme d'hydroxydes, les sulfures de ces métaux sont précipités par ledit acide. Seule la présence dans la solution d'un excès d'ions CN^- empêche la précipitation des sulfures de ces métaux. Au contraire, l'ion Cd^{++} qui forme avec les ions CN^- un complexe moins stable $[Cd(CN)_4]^{--}$ est précipité par le sulfure d'hydrogène même en présence de KCN, ce qui est utilisé dans l'analyse pour la séparation du cuivre et du cadmium.

Le fait que les valeurs du Kps de divers sulfures sont extrêmement différentes a une importance énorme. Cela permet, en réglant d'une manière convenable la valeur du pH de la solution, de séparer les cations de divers métaux en les faisant précipiter sous forme de sulfures. Ainsi, on sait d'après l'analyse qualitative que les sulfures des groupes analytiques IV et V sont précipités par le sulfure d'hydrogène en milieu acide pour pH=0,5, c'est-à-dire pour $[H^+]=0{,}3$ ion-g/l, étant donné que les valeurs de leurs Kps sont très faibles (de l'ordre de 10^{-29} et moins). Au contraire, la précipitation des cations du groupe analytique III (Kps de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-23}) par l'acide sulfhydrique ou par le sulfure d'ammonium se fait en milieu basique (pH $\approx$ 9). On utilise assez souvent des méthodes analogues dans l'analyse quantitative, par exemple pour séparer les cations de cuivre, de bismuth,

d'étain et d'autres métaux de ceux de fer, etc. En réglant l'acidité de la solution lors de la précipitation des sulfures, on peut également séparer quantitativement les cations appartenant au même groupe analytique. Ainsi, en présence d'acide acétique, le zinc peut être quantitativement séparé du fer; en présence d'une solution 10 N de HCl, on peut séparer l'arsenic de l'étain ou l'arsenic de l'antimoine, etc.

Comme on le sait, H_2S est très facilement oxydé (en général en soufre à l'état libre); aussi H_2S est-il un réducteur puissant. On en déduit que lors de la précipitation des sulfures en milieu acide, il ne doit pas y avoir d'oxydants et, en particulier, de grandes quantités d'ions Fe^{+++}; ces ions sont préalablement réduits en ions Fe^{++} par action de SO_2.

Outre la formation de sulfures destinés à la séparation des ions, on pratique largement dans l'analyse quantitative la précipitation de divers cations sous forme d'*hydroxydes* difficilement solubles. Au cours de cette opération, on utilise pour la séparation des ions soit les caractères amphotères de certains d'entre eux, soit les différences de solubilité de divers hydroxydes. Ainsi, on sépare le fer du vanadium, du molybdène et de l'aluminium en traitant la solution par un excès d'alcali caustique: l'hydroxyde de fer non amphotère est précipité, tandis que les autres métaux indiqués, en raison des caractères amphotères ou acides de leurs hydroxydes, restent dans la solution sous forme d'anions (VO_3^-, MoO_4^{--} et AlO_2^-).

Les différences dans la solubilité des hydroxydes, ainsi que cela a été indiqué au § 22, donnent la possibilité de réaliser la séparation des cations correspondants en réglant la valeur du pH de la solution. Ainsi, on a montré (p. 93) que tandis qu'on a besoin, pour obtenir une précipitation suffisamment complète de l'hydroxyde de magnésium ($KpS = 5 \cdot 10^{-12}$), de créer un milieu basique ($pH > 11{,}3$), l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ ($Kps = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$), beaucoup moins soluble, est pratiquement précipité à fond dans un milieu qui n'est encore que modérément acide ($pH > 3{,}5$). De même, l'hydroxyde d'aluminium ($Kps_{Al(OH)_3} = 1{,}9 \cdot 10^{-32}$), est précipité en milieu acide ($pH < 5$). Par suite de cela, lors de l'analyse de divers minerais, laitiers, calcaires, etc., on fait précipiter l'aluminium et le fer sous forme d'hydroxydes $Al(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$, pour les séparer du magnésium, du calcium et de certains autres éléments divalents. On procède à la précipitation par action de bases faibles, par exemple de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), en présence d'un sel d'ammonium qui diminue la dissociation de NH_4OH et qui abaisse, par conséquent, également le pH de la solution à un tel point que les valeurs de Kps des hydroxydes des métaux divalents ne soient plus atteintes. Au lieu de NH_4OH, on utilise également une solution de C_5H_5N qui est une base faible donnant à la solution un $pH \approx 6{,}5$.

L'hydroxyde est parfois précipité également par addition d'une suspension d'un hydroxyde quelconque difficilement soluble, par exemple d'une suspension d'hydroxyde de zinc. De la règle du produit de solubilité on déduit que chaque hydroxyde donné fait précipiter tous les autres hydroxydes moins solubles que lui, mais ne fait pas précipiter ceux qui sont plus solubles.

La précipitation par l'hydroxyde d'ammonium ne donne pas une séparation exacte des ions correspondants étant donné que le réactif contient en général du carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$ en tant qu'impureté qui fait précipiter certains cations à double charge qui auraient dû rester dans la solution, par exemple l'ion Ca^{++}. En outre, en présence d'un excès de NH_4OH une partie de $Al(OH)_3$ se dissout avec formation d'un aluminate (ions AlO_2^-). La méthode de précipitation par les suspensions d'hydroxydes des métaux ne comporte pas les défauts indiqués, c'est là une des raisons de son utilisation.

Pour les mêmes raisons, afin d'obtenir la séparation des cations, on préfère souvent au lieu de cette méthode appliquer la méthode qui consiste à faire précipiter certains cations sous forme d'hydroxydes ou de sels basiques formés par voie hydrolytique. Ainsi, lors de l'analyse de divers minerais et laitiers, de certains alliages, etc., on utilise parfois la précipitation des ions Fe^{+++} et des ions Al^{+++} par action de l'acétate de sodium sur une solution, préalablement neutralisée, au moment de son ébullition. Dans le cas de Fe^{+++}, la réaction se déroule d'après l'équation:

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

L'acétate d'aluminium $Al(OH)_2CH_3COO$ basique est précipité en même temps que $Fe(OH)_2CH_3COO$. Si l'ion PO_4^{---} est présent dans la solution étudiée, il est également précipité sous forme de $FePO_4$ et de $AlPO_4$. Lors de la précipitation hydrolytique, on se sert souvent des sels d'autres acides faibles, par exemple du benzoate d'ammonium $C_6H_5COONH_4$, etc., au lieu de l'acétate de sodium. Rappelons également la méthode hydrolytique de la précipitation de Al^{+++} en présence de Fe^{+++}, mentionnée p. 77, qui est basée sur la réaction:

$$2Al^{+++} + 3S_2O_3^{--} + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + \downarrow 3S + 3SO_2$$

On utilise aussi certaines autres méthodes analogues.

Précipitants organiques. Le savant russe M. Ilinski (1855-1941) utilisa le premier des réactifs organiques dans l'analyse minérale qualitative et quantitative en proposant, en 1884, le composé organique α-nitroso-β-naphtol en qualité de réactif de l'ion Co^{++}. Toutefois, l'utilisation courante des réactifs organiques ne commença qu'après les travaux classiques de L. Tchougaïev (1873-1922) qui proposa, en 1905, sa célèbre réaction de l'ion Ni^{++} par la diméthyl-

glyoxime et qui mit à l'ordre de jour le problème de l'étude des propriétés analytiques des complexes internes*. Les travaux de Tchougaïev annoncèrent le début d'une évolution très féconde de la chimie analytique, caractérisée par l'emploi le plus large des composés organiques à titre de réactifs de divers ions. Pendant la période de plus de cinquante ans on a découvert depuis une très grande quantité de réactifs organiques précieux qui sont largement utilisés tant dans l'analyse qualitative que dans l'analyse quantitative. La raison principale de l'application toujours plus croissante des réactifs organiques en matière d'analyse est qu'ils ont une série d'avantages par rapport aux réactifs minéraux. Parmi ces avantages, il faut noter les suivants:

1) les corps composés qui se forment sous l'action des réactifs organiques sont très souvent peu solubles dans l'eau, ce qui donne la possibilité lors de la précipitation et du lavage de ces composés d'éviter les pertes à la suite de la solubilité;

2) la coprécipitation en présence de précipitants organiques se manifeste d'une manière beaucoup plus faible que dans le cas des précipitants minéraux;

3) les précipitants organiques ont généralement une masse moléculaire plus élevée. Par conséquent, lors de leur utilisation, la teneur (exprimée en p. cent) en élément à doser du précipité obtenu est plus faible que lors de l'emploi des précipitants minéraux. Donc, si ce précipité est le précipité pondéral, le coefficient d'analyse représente une valeur relativement faible, ce qui élève la précision du dosage;

4) les produits formés à la suite de l'action des réactifs organiques sont souvent intensément colorés. Cela permet de découvrir et de déterminer par colorimétrie les ions correspondants, même lorsque leur concentration dans la solution est infiniment faible.

Les réactions dues à l'action des réactifs organiques sont de types différents. Parmi ces réactions, la formation des complexes internes présente un intérêt particulier pour l'analyse.

Le pouvoir de former les complexes internes de composes organiques dépend de la présence dans leurs molécules de groupements atomiques déterminés, jouissant de propriétés des acides, par exemple $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$, $=NOH$, $=NH$, $-NH_2$, etc. Les atomes d'hydrogène entrant dans la composition des groupements mentionnés sont remplacés dans des conditions définies par un ion métal. Si, à côté d'un *groupement acide* de ce type, il existe également dans la molécule d'un composé organique un *groupement formant*

---

* *Complexe interne.* Nom générique des composés ayant la structure de sels (remplacement de l'hydrogène du réactif par le métal), mais qui ne sont pas des électrolytes. Ils interviennent souvent en analyse; ce sont probablement des hétérocycliques (*N. R.*).

des complexes, qui peut jouer le rôle du ligand pour un cation donné, ce dernier peut en remplaçant l'atome d'hydrogène du groupement acide se fixer simultanément par une liaison de coordinence au groupement formant un complexe. Les composés obtenus dans ce cas s'appellent *complexes internes*.

Un des exemples les plus simples est fourni par le sel de cuivre d'acide aminoacétique $NH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ (glycocolle). La formule développée de ce sel est la suivante*:

```
O=C —— O\        /O —— C=O
 |       \      /      |
 |        >Cu<         |
 |       /↗    ↖\      |
H2C—H2N/          \NH2—CH2
```

Dans ce composé, l'ion Cu^{++} présente toutes les propriétés d'un ion dont toutes les liaisons de coordinence sont entièrement occupées.

La combinaison de l'ion Ni^{++} à la diméthylglyoxime est également un complexe interne. On peut représenter sa formation par l'équation suivante:

```
                                             O...H—O
                                             ↑     |
   CH3—C=N—OH                     CH3—C=N\       /N=C—CH3
2      |         + Ni(OH)2 =          |     >Ni<     |       + 2H2O
   CH3—C=N—OH                     CH3—C=N/       \N=C—CH3
                                             |     ↓
                                             O—H...O
     diméthylglyoxime               diméthylglyoxime de nickel
```

Comme on le voit d'après cette équation, outre le remplacement des deux atomes d'hydrogène dans les groupements $= N - OH$ par deux molécules de diméthylglyoxime, l'ion Ni^{++} se combine également par une liaison de coordinence avec les atomes d'azote de deux autres groupements de même type. Les groupements $= N - OH$ représentent ainsi simultanément des groupements acides et des groupements formant des complexes.

A partir des exemples cités, on voit que les molécules des complexes internes ont une structure cyclique (fermée). Elles contiennent des cycles à 5 ou 6 membres, très stables. Parmi les propriétés des complexes internes, on doit noter qu'en règle générale, ces derniers sont *difficilement solubles dans l'eau, qu'ils ont une coloration intense et sont très faiblement dissociés en ions*.

Il est particulièrement important que, lors de la formation des complexes internes, les propriétés individuelles des cations deviennent

---

* On désigne par une flèche dans la formule développée la valence de coordinence.

très accusées, alors qu'elles n'apparaissaient pas lors de la formation des sels normaux. Cela favorise la spécificité de l'action des réactifs organiques.

L'expérience montre que non seulement la dyméthylglyoxime mais encore d'autres composés organiques divers (dioximes) dont les molécules contiennent le groupement atomique:

$$\begin{array}{l} -\mathrm{C}{=}\mathrm{NOH} \\ \;\;| \\ -\mathrm{C}{=}\mathrm{NOH} \end{array}$$

forment des précipités caractéristiques avec l'ion Ni^{++}, colorés dans la majorité des cas en rouge.

Ce groupement est donc, de cette manière, un *groupement spécifique* de l'ion Ni^{++}; c'est précisément sa présence qui conditionne la formation des combinaisons avec l'ion Ni^{++}, difficilement solubles et intensément colorées. D'autres groupements atomiques sont spécifiques d'autres cations. Ainsi, par exemple, le groupement

$$\begin{array}{cc} {=}\mathrm{C}- & \mathrm{C}- \\ | & \| \\ \mathrm{HO} & \mathrm{NOH} \end{array}$$

est spécifique de l'ion Cu^{++},
le groupement

$$\begin{array}{l} \mathrm{S}{=}\mathrm{C}-\mathrm{NH}-\mathrm{C}{=} \\ \;\;\;\;\,| \qquad\quad\;\; | \end{array}$$

est spécifique de l'ion Ag^{+}, etc.

La présence d'un groupement atomique spécifique détermine la capacité réactionnelle du réactif organique correspondant. La valeur analytique de ce réactif, liée à la solubilité du composé formé, à l'intensité de sa coloration, à la plus ou moins grande spécificité de ce réactif, etc., dépend pour une forte part des autres groupements atomiques (radicaux) avec lesquels on combine le groupement spécifique donné. Pour cette raison, quand on modifie les radicaux, on réussit parfois à améliorer considérablement les propriétés du réactif correspondant, à augmenter sa sensibilité ou sa spécificité.

L'utilisation des précipitants organiques exige la création de conditions déterminées et, avant tout, d'une valeur convenable du pH de la solution. Il n'est pas difficile d'en comprendre la raison. On a indiqué ci-dessus qu'en cas de formation des complexes internes, il se produit la substitution de l'hydrogène du groupement acide du réactif aux ions métal; lors de ce phénomène, des ions hydrogène passent dans la solution ainsi qu'on peut le voir, par exemple, d'après la réaction susmentionnée entre l'ion Ni^{++} et la diméthylglyoxime. Il est évident que la position d'équilibre doit dépendre de la concen-

tration en ions H^+, c'est-à-dire de la valeur du pH de la solution. La diméthylglyoxime (et d'autres réactifs organiques semblables) se comporte comme un acide faible. C'est pourquoi on doit appliquer à la réaction considérée tout ce qui a été dit ci-dessus sur l'importance de la valeur du pH dans le cas de la précipitation de sels difficilement solubles des acides faibles (p. 94). Ici aussi, si on connaît le Kps du précipité et la constante de dissociation acide du réactif, on peut calculer la valeur du pH pour laquelle on obtient une précipitation complète.

Lors de la précipitation de l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime, de même d'ailleurs que lors des autres réactions de précipitation des complexes internes, il se produit l'accumulation des ions H^+ dans la solution; et pour déplacer l'équilibre de la réaction à droite, il faut fixer ces ions. Par conséquent, plus la valeur du pH de la solution est grande, d'autant plus, semblerait-il, la précipitation devrait être complète. Toutefois, en réalité, il faut également tenir compte de l'existence de divers phénomènes annexes pouvant rendre désavantageuse une trop grande élévation de pH. Par exemple, des composés formés par interaction du réactif donné avec d'autres cations présents dans la solution peuvent précipiter. Dans le cas des cations dont les hydroxydes sont amphotères, l'élévation de pH provoque la transformation de ces cations en anions correspondants, par exemple en AlO_2^-, MoO_4^{--}, etc., ce qui peut rendre impossible la précipitation du complexe interne. Enfin, la précipitation par des réactifs organiques s'opère très souvent en présence de divers agents de dissimulation, par exemple d'acide tartrique dont l'action dépend également du pH de la solution.

Pour toutes ces raisons, dans la majorité des cas où l'on se sert des précipitants organiques, il existe non seulement une limite inférieure du pH mais aussi une limite supérieure. Par exemple, il faut précipiter l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime pour les valeurs de pH allant de 5 à 10.

Les précipitants organiques sont pour la plupart difficilement solubles dans l'eau. Aussi, faut-il les employer sous forme de solutions dans l'alcool, l'acétone et d'autres solvants non aqueux. Toutefois, la présence de ces solvants lors de la précipitation augmente la solubilité du précipité qui se forme et rend la précipitation moins complète. Pour éviter cela, on ne doit pas ajouter un grand excès de précipitant.

Arrêtons-nous en matière de conclusion pour faire un court examen de quelques-uns des précipitants organiques les plus couramment utilisés.

Diméthylglyoxime. La formule développée de la diméthylglyoxime a été présentée ci-dessus (p. 160). Ce composé est employé en tant que réactif le plus important de l'ion Ni^{++} (afin de

déceler et de doser quantitativement cet ion et également pour le séparer des autres cations). Outre le cas du nickel, la diméthylglyoxime donne naissance à un composé complexe soluble, coloré en rouge, avec l'ion Fe^{++} et avec certains autres cations.

L'o x y q u i n o l é i n e (ou hydroxy-8-quinoléine) C_9H_7ON, couramment appelée hydroxy-8 ou oxine, a la structure suivante:

N
OH

L'oxyquinoléine a un caractère amphotère. La présence d'un groupement hydroxyle lié au noyau benzénique détermine les propriétés acides de l'oxyquinoléine et celle d'un azote tertiaire* détermine les propriétés basiques. L'oxyquinoléine précipite un grand nombre de cations divers, ces derniers se substituant aux atomes d'hydrogène du groupement hydroxyle et fixant en même temps les atomes d'azote par une liaison de coordinence. On peut représenter ce qui vient d'être dit par le schéma suivant:

O
N ——→ Me/*n*

Ici *n* (charge du cation) indique que le cation métal se combine de la même manière non pas avec un seul groupement restant d'oxyquinoléine mais avec *n* groupements à une charge.

Bien que l'oxyquinoléine forme des complexes internes difficilement solubles avec un grand nombre de cations différents, pourtant leur précipitation se produit pour des valeurs différentes du pH à cause de différences notables des valeurs du Kps de divers oxinates (valeurs variant, d'après les données de A. Babko, dans des limites de 10^{-12} à 10^{-30}). Ci-dessous, on cite les limites des valeurs du pH pour lesquelles on obtient une précipitation pratiquement complète des oxinates de certains métaux:

Métal	Fe^{III}	Cu^{II}	Mo^{VI}	Al^{III}	Ti^{IV}	Zn^{II}	Cb^{II}	Mg^{II}
pH	3—12	3—14	4—7	4—10	5—10	5—13	5—14	8—13

* On appelle *azote tertiaire* un atome d'azote dont les trois unités de valence sont consacrées à la combinaison à des atomes ou des radicaux quelconques; il en est ainsi pour les amines tertiaires, par exemple $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$, etc. Les propriétés basiques de l'oxyquinoléine apparaissent dans son pouvoir de former des sels avec des acides, par exemple avec CH_3COOH. Pour cette raison, étant donné que l'oxyquinoléine est peu soluble dans l'eau, elle se dissout beaucoup mieux en présence de CH_3COOH.

En utilisant les différences de valeurs du pH, dont on a besoin pour la précipitation des différents oxinates, on peut procéder à la séparation de certains cations. Par exemple, pour séparer l'aluminium du magnésium, on commence par faire la précipitation par l'oxyquinoléine en présence d'un mélange tampon acétique ($CH_3COOH + CH_3COONa$) qui maintient un pH constant et approximativement égal à 5. Comme on le voit d'après les chiffres cités, seul l'oxinate d'aluminium sera précipité à ce pH, alors que l'ion Mg^{++} restera dans la solution. Une fois le précipité séparé, on crée dans le filtrat un milieu ammoniacal en faisant précipiter dans ce cas l'oxinate de magnésium.

Dans d'autres cas, lors de la séparation par l'oxyquinoléine, en plus de la création d'une acidité déterminée, on introduit également dans la solution des corps qui favorisent la formation des complexes et qui empêchent la précipitation de certains cations, pendant que d'autres sont précipités. Par exemple, en faisant la précipitation par l'oxyquinoléine en présence d'acide tartrique, on peut séparer l'ion Al^{+++} formant avec cet acide un complexe suffisamment stable qui ne se laisse pas précipiter par l'oxyquinoléine; ainsi l'ion Al^{+++} se trouve séparé de toute une série de cations (Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Mg^{++}) précipités par ce réactif même en présence d'acide tartrique. En utilisant la précipitation par l'oxyquinoléine en présence d'acide malonique en tant qu'agent de dissimulation et en réglant d'une manière convenable le pH de la solution, on peut séparer de cette solution, l'un après l'autre, les cations Fe^{+++}, Ti^{++++}, Al^{+++}, etc.

La précipitation par l'oxyquinoléine est en général faite à chaud. Les précipités des oxinates ont une structure cristalline; ils se laissent aisément séparer par filtration et sont facilement lavés. On peut achever le dosage par un séchage et une pesée du précipité de l'oxinate, celui-ci a une structure qui correspond exactement à sa formule au cas où la précipitation est faite correctement. On peut également terminer par une calcination et une pesée de l'oxyde métallique formé lors de cette calcination. Enfin, on dissout souvent le précipité dans HCl, et on termine le dosage par un titrage de la solution obtenue par une solution de $KBrO_3$ en présence de KBr (p. 439).

Le cupferron $C_6H_9O_2N_3$ est le sel d'ammonium de la phénylnitroso-hydroxylamine; il correspond à la formule développée suivante:

NO
N
ONH_4

Par ce réactif, on produit une précipitation des complexes internes d'une série de métaux. Lors de ce phénomène, les cations métal se substituent aux ions ammonium dans la molécule du réactif en fixant

simultanément par une liaison de coordinence l'atome d'azote du groupement nitro — NO. Par conséquent, la structure des cupferronates des divers métaux correspond à la formule développée:

NO

C_6H_5—N ⟨ ⟩ Me/n

O

Primitivement, ce réactif était proposé pour la précipitation du cuivre, ce qui explique sa dénomination (le mot allemand «Kupfer» signifie cuivre). Toutefois, à l'heure actuelle, on l'utilise non seulement pour le dosage du cuivre mais aussi pour la précipitation des autres cations métalliques, par exemple des cations fer, vanadium, zirconium, titane, étain, tantale, niobium, uranium tétravalent, etc. Conformément à cela, le cupferron est largement employé dans l'analyse de divers minerais et alliages contenant ces éléments.

Dans la pratique d'analyse, on se sert également d'un grand nombre d'autres réactifs organiques. Certains d'entre eux ont été mentionnés lors de l'étude de l'analyse qualitative. Nous n'insisterons donc pas sur les détails.

Séparation des ions par la méthode d'extraction. Outre la méthode de précipitation, examinée ci-dessus, on utilise parfois (pour la séparation des ions dans l'analyse quantitative) la méthode d'extraction, c'est-à-dire l'extraction d'un composant quelconque de la solution obtenue en l'agitant en présence d'un solvant organique non miscible avec l'eau, dans lequel ce composant se dissout mieux que dans l'eau.

Par exemple, l'élimination des ions Fe^{+++} est parfois réalisée par extraction de $FeCl_3$ en se servant de l'éther et en partant d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique. On a souvent recours à l'extraction de divers thiocyanates, oxinates, etc.

L'avantage de l'extraction par rapport à la précipitation réside dans le fait que, lors de l'extraction, la surface de séparation des phases est extrêmement faible. Pour cette raison, les phénomènes d'adsorption qui compliquent fortement la séparation lors de la précipitation, ne jouent aucun rôle pendant l'extraction. En pratique, la méthode d'extraction est souvent employée dans l'analyse colorimétrique (voir p. 493).

Méthodes chromatographiques de séparation. Les méthodes chromatographiques de séparation des ions prennent ces derniers temps une importance particulièrement grande. On sait que la méthode d'analyse chromatographique a été pour la première fois utilisée en 1903 par un botaniste russe M. Tsvet. La méthode qu'il avait proposée consistait à utiliser les phénomènes d'adsorption sélective de différents corps ou ions par quelque adsorbant.

Par exemple, un oxyde d'aluminium Al_2O_3, préparé de manière spéciale (activé), est placé sous forme de poudre dans un tube de verre (fig. 27); on fait passer la solution à étudier à travers la colonne adsorbante ainsi constituée. Lors de cette opération, c'est le corps (ou l'ion) le plus fortement adsorbé qui disparaît en premier lieu, c'est-à-dire dans la partie supérieure de la colonne, tandis que les corps peu adsorbables sont englobés dans les couches d'adsorbant disposées plus bas.

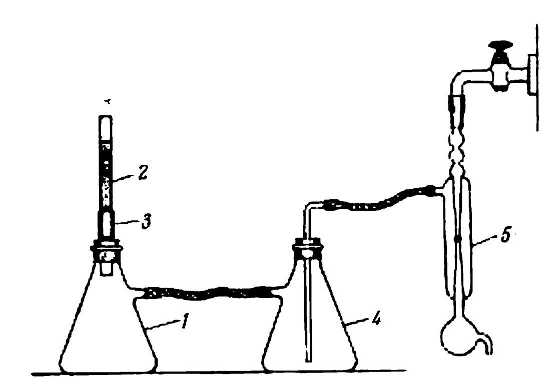


Fig. 27. Colonne chromatographique et séparation des ions Cu^{++} et Co^{++}:

1 — matras de Bunsen; *2* — colonne adsorbante; *3* — tube en caoutchouc; *4* — matras de Bunsen; *5* — trompe à eau

De cette manière, les différents composants du mélange étudié sont séparés dans l'espace en formant des régions particulières dans la colonne. La formation de ces régions est en général décelée par leur coloration spécifique; c'est pour cette raison que la méthode examinée a reçu le nom de méthode chromatographique.

Citons un exemple. Si on fait traverser une colonne qui contient de Al_2O_3 par une solution contenant des ions Cu^{++} et Co^{++} et si après cela, on lave légèrement la colonne à l'eau, on obtiendra un « chromatogramme » comportant deux régions colorées d'une manière différente: la région supérieure sera bleu ciel et contiendra Cu^{++}; la région inférieure sera rose et contiendra Co^{++} (voir fig. 27). Dans les cas où les corps (ou les ions) à séparer sont incolores, pour obtenir un chromatogramme, on « développe » la colonne par action d'un réactif quelconque. Par exemple, si l'on fait passer à travers la colonne une solution contenant des ions Pb^{++} et Hg^{++} incolores, pour découvrir les zones qui se sont formées on aspire à travers la colonne une solution de KI. Au cours de cette opération, il apparaît, en haut, une zone jaune de PbI_2 et, en bas, une autre rouge de HgI_2.

Pour le dosage quantitatif des divers corps (ou ions), on peut chasser hors du tube la colonne chromatographique, obtenue par le procédé

décrit ci-dessus, et la sectionner en séparant les différentes zones. Les sections obtenues sont traitées par des réactifs quelconques qui font passer les corps adsorbés dans une solution que l'on analyse ensuite.

Au lieu de cette opération, on peut également, en aspirant à travers la colonne un solvant convenable (par exemple une solution d'acide), faire sortir graduellement de cette colonne toutes les zones en les lavant l'une après l'autre et, après avoir recueilli par portions le liquide s'écoulant de la colonne, doser dans ces portions les corps ou les ions correspondants.

Outre la chromatographie par adsorption, on utilise également la chromatographie par précipitation dans laquelle la séparation des ions dans la colonne est basée sur la solubilité différente des composés formés par ces ions avec un précipitant quelconque (par exemple l'oxyquinoléine, le cupferron, etc.) mélangé à l'adsorbant. Au cours de cette opération, on obtient en haut de la colonne des régions formées de composés moins solubles et en bas des régions formées de composés plus solubles.

La chromatographie par échange d'ions a une importance toute particulière pour l'analyse des composés minéraux. On utilise dans cette chromatographie à titre d'adsorbant des *ionites* (échangeurs d'ions). C'est ainsi qu'on appelle des corps non solubles dans l'eau, capables d'échanger des ions quelconques se trouvant à leur surface au profit d'ions se trouvant dans la solution. Tels sont, par exemple, la permutite largement utilisée dans l'industrie pour adoucir l'eau dure, l'acide benzène-sulfonique, diverses résines échangeuses synthétiques, etc. Les ionites sont divisés en cationites qui échangent avec la solution des cations et en anionites qui sont capables d'échanger des anions.

Considérons un cationite contenant des ions H^+ (H-cationite) susceptibles d'être échangés au profit d'autres cations. Ce cationite est schématiquement désigné par RH et un sel qui se trouve dans la solution par MeA, le phénomène d'échange des cations peut être représenté par l'équation:

$$RH + MeA \rightleftarrows RMe + HA$$

ou

$$RH + Me^+ \rightleftarrows RMe + H^+ \qquad (1)$$

Ce processus est réversible. Ainsi, lorsqu'une solution de sel traverse la colonne de cationite, il se produit une absorption des cations de cette solution (Me^+), tandis qu'une quantité équivalente d'acide (ions H^+) passe dans la solution. Au contraire, si l'on fait passer une solution d'un acide quelconque à travers le Me-cationite obtenu de cette manière, les ions H^+ de cet acide repoussent les cations Me^+

précédemment absorbés, c'est-à-dire qu'il se produit une régénération du cationite.

Le phénomène d'échange des anions se produit d'une manière analogue d'après le schéma:

$$ROH + A^- \rightleftarrows RA + OH^- \qquad (2)$$

Lors du passage à travers la colonne d'une base, les anions A^- (absorbés précédemment) sont remplacés par des ions OH^-, et l'anionite ROH est régénéré.

La chromatographie par échange d'ions a des applications nombreuses dans l'analyse quantitative. L'une de ces applications est l'augmentation des concentrations en ions des solutions très diluées que l'on fait passer à travers la colonne d'ionite; après quoi, les ions absorbés par l'ionite sont éliminés par une quantité relativement faible d'un réactif (par exemple, d'un acide). On détermine les ions correspondants dans la solution beaucoup plus concentrée, obtenue dans ce cas.

A l'aide des ionites, on peut doser la teneur en nombreux sels de la solution. Pour cela, on fait passer la solution étudiée à travers une colonne de H-cationite; ainsi le cation du sel est absorbé, tandis qu'une quantité équivalente d'acide apparaît dans la solution (voir équation 1). Après avoir titré l'acide par une base, il est facile de calculer la quantité à étudier. On peut également éliminer d'une solution, à l'aide des cationites, les cations Cu^{++}, Ni^{++}, etc., qui gênent le dosage de certains anions (par exemple PO_4^{---}, SO_4^{--}, etc.). Pour cela, on fait passer la solution étudiée à travers une colonne de Na-cationite; ainsi, les ions Na^+ dont la présence ne gêne pas le dosage passent dans la solution à la place des cations absorbés Cu^{++}, Ni^{++}, etc.

Au moyen de la chromatographie par échange d'ions, on procède également à la séparation de certains cations. Pour cela, on peut, par exemple, se servir de différentes propriétés des hydroxydes formés par ces cations. Ainsi, pour procéder à la séparation par chromatographie des ions Fe^{+++} et Al^{+++}, on commence par les absorber en faisant passer la solution à travers la colonne de cationite; après quoi, on lave cette colonne à une solution alcaline. Lors de cette opération, tout le fer restera dans la colonne sous forme de $Fe(OH)_3$, alors que l'aluminium dont l'hydroxyde est amphotère, sera éliminé de la colonne par lavage sous forme d'anions AlO_2^-. De même, on peut séparer le fer du zinc, de l'étain, du tungstène, du molybdène, etc.

Dans d'autres cas, on utilise les phénomènes de formation des complexes (lors de la séparation des cations à l'aide des échangeurs d'ions). Par exemple, les ions Bi^{+++} peuvent être séparés des cations Cu^{++} et Pb^{++} par absorption de ceux-ci par un cationite; ensuite, on traite ce dernier à l'aide d'une solution de KI. Dans ce cas les ions

Bi^{+++} forment un complexe stable $[BiI_4]^-$ et c'est sous cette forme qu'ils sont éliminés par lavage de la colonne, alors que les ions Cu^{++} et Pb^{++} restent dans celle-ci.

De même, la séparation chromatographique des lanthanides peut être basée sur la stabilité différente des complexes qu'ils forment avec l'acide citrique, stabilité que l'on peut modifier en réglant convenablement le pH de la solution.

L'utilisation des ionites dans l'analyse est rendue plus difficile dans les cas où il existe dans la solution une grande quantité de divers ions étrangers. En outre, des complications peuvent également apparaître par suite de la présence d'ions H^+. La chromatographie par échange d'ions est utilisée avec le plus de succès dans l'analyse des solutions diluées s'il n'y a pas d'ions étrangers en quantité importante.

EXERCICES

(§§ 16-35)

1. En quoi consistent essentiellement les dosages gravimétriques réalisés par la méthode de précipitation? Par la méthode de distillation ?

2. Définir la notion de précipité déposé. Définir le précipité pondéral. Quelles sont les exigences que l'on doit avoir envers chacun de ces précipités en matière d'analyse gravimétrique?

3. Lequel des sels de calcium suivants est le plus favorable à titre de précipité déposé: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($K_{ps} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$), $CaCO_3$ ($K_{ps} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$) et $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ($K_{ps} = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$) ?

4. Est-ce que les composés tels que $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, etc., sont utilisables en tant que précipités pondéraux? Pourquoi les calcine-t-on au cours de l'analyse ? Pourquoi $CaSO_4$ et $CaCO_3$ sont-ils des précipités pondéraux plus maniables que CaO?

5. Dans quel cas la perte d'une même quantité de précipité pondéral aura-t-elle les plus fortes conséquences sur les résultats de l'analyse: lors du dosage du phosphore sous forme de $Mg_2P_2O_7$ ou sous forme de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$? Faire le calcul pour le cas où la perte mentionnée représente 1 mg du précipité pondéral.

6. Pourquoi au cours de l'analyse gravimétrique fait-on précipiter le calcium par action de $(NH_4)_2C_2O_4$, et non pas par action de $Na_2C_2O_4$? Par quoi vaut-il mieux faire précipiter l'ion Ag^+ : par une solution de NaCl ou par une solution de HCl ?

7. Formuler la règle du produit de solubilité sous sa forme exacte et sous sa forme approchée. Illustrer cette règle par les formules correspondant à $CaCO_3$.

8. Qu'est-ce que l'activité? Qu'est-ce que le coefficient d'activité? Dans quels cas peut-on estimer que ce dernier est égal à l'unité ?

9. A quoi sont égaux $a_{Fe^{+++}}$ et a_{Cl^-} dans une solution 0,0083 M de $FeCl_3$ si $f_{Fe^{+++}} = 0{,}20$; $f_{Cl^-} = 0{,}80$?

Réponse: $a_{Fe^{+++}} = 0{,}0017$ ion-g/l; $a_{Cl^-} = 0{,}020$ ion-g/l.

10. Qu'est-ce que la force ionique d'une solution? A quoi est égale la force ionique des solutions contenant dans un litre:

a) 0,1 M KCl; b) 0,1 M K_2SO_4; c) 0,1 M $MgSO_4$; d) 0,1 M $AlCl_3$;
e) 0,01 M K_2SO_4 + 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$?

Réponse: a) 0,1; b) 0,3; c) 0,4; d) 0,6; e) 0,18.

11. A quoi sont égales les activités des ions Ca^{++} et Cl^- dans une solution 0,01 M de $CaCl_2$?

Réponse: $a_{Ca^{++}}=0{,}0054$ ion-g/l; $a_{Cl^-}=0{,}017$ ion-g/l.

Note. Lors de la solution de ce problème, il est indispensable de calculer d'abord la force ionique de la résolution et, d'après celle-ci, il faut trouver la valeur des coefficients d'activité des ions d'après le *Tableau 3* (p. 86).

12. Selon les solubilités de $PbSO_4$ et de PbI_2, respectivement égales à 0,045 g/l et 0,300 g/l, calculer les valeurs du Kps de ces sels. Pourquoi le moins soluble de ces sels a-t-il, dans le cas présent, une plus grande valeur de Kps? Observera-t-on également ce phénomène dans le cas de sels tels que $PbSO_4$ et $SrSO_4$ ou Ag_2CrO_4 et $Ag_2C_2O_4$?

Réponse: $2{,}2\cdot10^{-8}$ et $1{,}1\cdot10^{-9}$; on n'observera pas ce phénomène.

13. La solubilité de $AgNO_2$ est égale à 4,15 g/l. Calculer la valeur exacte de Kps_{AgNO_2} compte tenu des coefficients d'activité des ions.

Réponse: $Kps = 5{,}4\cdot10^{-4}$.

14. Combien de fois la solubilité* de CaC_2O_4 dans une solution 0,01 *M* de $(NH_4)_2C_2O_4$ est-elle plus faible que la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau pure?

Réponse: a) d'après la formule simplifiée du Kps, la solubilité est environ 200 fois plus faible; b) compte tenu de la valeur des coefficients d'activité, la solubilité est approximativement 78 fois plus faible.

15. Comment la présence de KCl dans une solution 0,1 *M* influencera-t-elle la solubilité de CaC_2O_4?

Réponse: cette présence augmentera environ 3 fois la solubilité.

16. Dans quelles conditions une solution de $CaCO_3$ est-elle: a) non saturée; b) saturée; c) sursaturée? Comment peut-on transformer une solution non saturée de $CaCO_3$ en solution saturée et en solution sursaturée sans ajouter du sel solide?

17. A partir de la règle du produit de solubilité, formuler les conditions: a) de formation du précipité; b) de dissolution du précipité.

18. La solubilité de $CaSO_4$ est égale à 2 g/l. Une solution saturée de sulfate de calcium est mélangée à un volume égal d'une solution d'oxalate d'ammonium contenant 0,0248 g de $(NH_4)_2C_2O_4$ par litre. Calculer la valeur du produit des concentrations d'ions Ca^{++} et $C_2O_4^{--}$ dans la solution et déterminer si un précipité de CaC_2O_4 se dépose.

Réponse: $[Ca^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}] = 7{,}5\cdot10^{-7}$. Il se formera un précipité.

19. A partir des valeurs de Kps du chlorure d'argent et du bromure d'argent (Appendice III, p. 574) calculer la différence entre les quantités d'argent restant dans 200 ml d'une solution saturée de l'un et de l'autre sel.

Réponse: 0,00031 g.

20. De combien de millilitres de solution 0,25 *M* de $(NH_4)_2C_2O_4$ aura-t-on besoin pour la précipitation de Ca^{++} dans une solution obtenue en dissolvant 0,7 g de $CaCO_3$?

Réponse: environ 28 ml (si l'on prend un excès de 1,5 fois la quantité nécessaire, environ 42 ml).

21. Combien de millilitres d'une solution ammoniacale, dont la densité relative est 0,99, contenant 2,5 % (en poids) de NH_3, faut-il prendre pour faire précipiter le fer d'une solution obtenue en dissolvant 1 g d'alun ferro-ammoniacal $(NH_4)Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$?

Réponse: environ 4,3 ml (en prenant un excès égal à 1,5 fois la quantité nécessaire, environ 6 ml).

22. Combien de grammes de $BaSO_4$ ($Kps \approx 1\cdot10^{-10}$) reste-t-il dans 200 ml de solution lors de la précipitation de $BaCl_2$ par une quantité équivalente de H_2SO_4? Peut-on estimer que la précipitation est pratiquement totale dans ces conditions?

Réponse: environ 0,0005 g; on ne peut pas estimer que la précipitation est complète.

---

* Les valeurs numériques de Kps sont données dans l'*Appendice III*, p. 574.

23. Quelle sera la perte due à la solubilité de $BaSO_4$, si, dans les conditions du problème 22, on élève jusqu'à 0,001 ion-g/l la concentration en ions SO_4^{--} en ajoutant un excès de H_2SO_4 ?

Réponse: 0,000005 g.

24. Pour faire déposer l'argent dans 100 ml d'une solution, qui contient 0,3398 g de $AgNO_3$, on a dépensé 17 ml d'une solution 0,1 *M* de HCl. Calculer la quantité d'argent (exprimée en moles), qui n'est pas précipitée et l'erreur (exprimée en p. cent).

Réponse: environ $3 \cdot 10^{-4}$ moles; près de 15 %.

25. Quelle sera l'erreur (exprimée en p. cent) si dans les conditions du problème 24, on a utilisé pour la précipitation 21 ml au lieu de 17 ml d'une solution 0,1 *M* de HCl ?

Réponse: environ 0,08 %.

26. Quel but cherche-t-on à atteindre en utilisant lors de la précipitation un excès de précipitant ? Pourquoi ne peut-on pas prendre un trop grand excès de précipitant ?

27. A 50 ml d'une solution 0,02 *M* de $CaCl_2$, on a ajouté un excès égal à 1,5 fois la quantité nécessaire, c'est-à-dire 50 ml de solution 0,03 *M* de K_2SO_4. Combien de $CaSO_4$ restera-t-il dans cette solution ? Est-ce que les précipités, semblables à $CaSO_4$, sont utilisables à titre de précipité déposé dans l'analyse gravimétrique*?

Réponse: 0,0775 g; ces précipités ne sont pas utilisables.

28. Comment expliquer l'influence de la valeur du pH de la solution sur l'intégralité de la précipitation d'électrolytes difficilement solubles ? Dans quels cas cette influence est-elle particulièrement forte et dans quels cas est-elle presque insensible ?

29. Pour quelle valeur de pH obtient-on une précipitation pratiquement complète de $Al(OH)_3$?

Réponse: pour pH 5,3.

30. Pour quelle valeur de pH obtient-on une précipitation pratiquement complète de a) $Cu(OH)_2$ et b) $Cd(OH)_2$?

Réponse: a) pour pH 7,4; b) pour pH 10,0.

31. De quels facteurs dépend la valeur du pH nécessaire pour obtenir une précipitation pratiquement totale de sels difficilement solubles des acides faibles ? Citer des exemples.

32. Pour quelle valeur de pH, obtient-on une précipitation pratiquement totale de l'ion Ba^{++} : a) par suite de l'action de $(NH_4)_2C_2O_4$ et b) par suite de l'action de $(NH_4)_2CO_3$, si la concentration du précipitant est égale à 0,1 *M* à la fin de la précipitation ?

Réponse: a) pour pH 4,3; b) pour pH 9,1.

33. Pour quelle valeur de pH obtient-on une précipitation pratiquement complète de ZnS dans une solution 0,1 *M* quand on utilise un excès égal à 1,5 fois la quantité nécessaire du précipitant $(NH_4)_2S$?

Réponse: pour pH 3,3.

34. Qu'est-ce que la dissimulation ? Quel est son rôle lors de l'analyse ? De quels facteurs dépend la possibilité de dissimulation d'un ion quelconque par un agent de dissimulation ? Quelle est l'importance de l'utilisation d'un excès d'agent de dissimulation ? Dans quels cas la valeur de pH influence-t-elle les phénomènes de dissimulation ? Citer des exemples.

35. Comment se modifie, dans la majorité des cas, la solubilité des précipités lorsqu'un excès de précipitant augmente ? La règle d'après laquelle, pendant la précipitation des électrolytes difficilement solubles, il faut ajouter

---

* Lors de la résolution de ce problème, on ne peut négliger la quantité d'ions SO_4^{--} qui sont transférés dans la solution par le précipité de $CaSO_4$.

un excès de précipitant égal à 1,5 fois la quantité nécessaire est-elle toujours applicable ?

36. Quel but cherche-t-on à atteindre en créant des conditions déterminées lors de la précipitation de précipités cristallins ? Quelles sont ces conditions ? Quel est le rôle, dans le cas considéré, du degré de sursaturation de la solution par rapport au composé que l'on est en train de précipiter ?

37. Quels phénomènes se produisent avec les précipités cristallins pendant leur maturation ? Pourquoi celle-ci est-elle avantageuse pour l'analyse ?

38. Définir les solutions colloïdales; pourquoi faut-il prévenir leur formation en cours d'analyse ? Qu'est-ce que la coagulation ? Par quoi est-elle provoquée ?

39. Dans quelles conditions procède-t-on à la précipitation des précipités amorphes ? Pourquoi est-il plus avantageux de réaliser la précipitation des précipités amorphes des solutions concentrées ? Qu'obtient-on en ajoutant ultérieurement de l'eau chaude à la solution ?

40. Qu'est-ce que la coprécipitation ? En quoi diffère-t-elle de la précipitation ordinaire (chimique) de corps étrangers quelconques provenant de la solution et qui précipitent en même temps que le composé considéré? Pourquoi doit-on prévenir la coprécipitation dans l'analyse gravimétrique ?

41. Quel est le rôle de la coprécipitation lors du dosage de très petites quantités (« traces ») de diverses impuretés ? En quoi consiste la méthode de précipitation à l'aide d'un collecteur ?

42. Pour une très faible concentration en ions Cu^{++}, ces ions ne précipitent pas sous l'action de H_2S d'une solution; mais si l'on ajoute à cette solution un sel de mercure-(II) et qu'on fasse agir sur la solution du sulfure d'hydrogène, CuS se déposera également en même temps que HgS. Quel sera dans ce cas le rôle joué par HgS ?

43. Qu'est-ce que l'adsorption ? Quelle est la cause de l'adsorption ? Quels sont les précipités (cristallins ou amorphes) qui adsorbent le plus à leur surface les corps dissous ? Comment cela s'explique-t-il ?

44. Quelle est l'influence sur l'adsorption de: a) la température ? b) la concentration des corps adsorbés dans la solution? De quelle manière se manifeste le caractère sélectif de l'adsorption ? Quels sont les ions qui sont mieux adsorbés que d'autres par un réseau cristallin donné ?

45. Sachant que l'acétate d'argent est moins soluble que le nitrate d'argent, indiquer lequel de ces deux sels fournira un précipité de AgCl plus pur sous l'action de l'ion Cl^-.

46. Le précipité de $Fe(OH)_3$ s'est formé dans un milieu contenant: a) un excès de NaOH; b) un excès de $FeCl_3$. Décrire les phénomènes d'adsorption primaire et d'adsorption secondaire dans les deux cas.

47. Qu'est-ce que l'occlusion ? Enumérer les divers cas d'occlusion.

48. Comment faut-il procéder au dépôt de CaC_2O_4 si l'on veut diminuer au maximum l'adsorption interne des cations étrangers ? Ou des anions étrangers ?

49. Qu'est-ce que l'isomorphisme ? Qu'est-ce que les cristaux mixtes ? Citer des exemples. Quel est le rôle de l'isomorphisme dans les phénomènes de coprécipitation ?

50. Dans quels cas les ions peuvent-ils se substituer les uns aux autres d'une manière isomorphe lors de l'édification d'un réseau cristallin ?

51. Les cristaux de KCl et de KBr sont isomorphes les uns par rapport aux autres, et les cristaux de KCl et de NaCl ne le sont pas. Comment s'explique cette différence ?

52. Indiquer les différents procédés de réduction de la coprécipitation. Qu'est-ce que la reprécipitation et comment se réalise-t-elle ?

53. Quels sont les buts recherchés par le lavage des précipités ? Quelles sont les considérations qui déterminent le choix du liquide de lavage ?

54. Un précipité contenant 0,3 g de $CaCO_3$ est lavé par 300 ml d'eau. En admettant qu'entre le précipité et le liquide de lavage l'équilibre a le temps de s'établir, calculer combien de grammes de $CaCO_3$ seront dissous lors de cette opération et quel sera le pourcentage du poids du précipité qui représentera la perte due à la solubilité du précipité.

Réponse: 0,0021 g; 0,70 %.

55. Résoudre un problème analogue lorsque au lieu de l'eau on utilise pour le lavage du précipité une solution 0,1 *M* de $(NH_4)_2CO_3$.

Réponse: $1,44 \cdot 10^{-6}$ g; ~ 0,0005 %.

56. Qu'est-ce qui provoque le passage des précipités à travers un filtre au cours du lavage prolongé de ces précipités à l'eau pure ? Comment éviter ce passage ?

57. Comment se produit le lavage des précipités par décantation ? En quoi consistent les avantages de ce procédé de lavage par rapport au lavage des précipités sur un filtre ?

58. Pourquoi est-il indispensable pendant le lavage, de laisser s'écouler complètement la portion précédente de liquide et de ne verser qu'après cela la portion suivante ?

59. Dans quel cas le précipité sera-t-il mieux lavé, si on le lave deux fois par portion de 50 ml de liquide de lavage ou 10 fois par portion de 10 ml de liquide de lavage ?

60. Qu'est-ce que les filtres sans cendres ? Quelles sont les espèces de filtres sans cendres, utilisées dans l'analyse gravimétrique ? Quels sont les avantages de la filtration des précipités à travers les creusets filtrants ?

61. Dans quels cas, les précipités sont-ils calcinés en même temps que le filtre et dans quels cas sont-ils calcinés séparément ?

62. Qu'est-ce que le coefficient d'analyse ? Qu'indique-t-il ? Calculer le coefficient d'analyse pour le dosage: a) de la quantité de soufre d'après le poids de $BaSO_4$; b) de la quantité d'argent d'après le poids de Ag_2S; c) de la quantité de zinc d'après le poids de $Zn_2P_2O_7$.

Réponse: a) 0,1374; b) 0,8704; c) 0,4288.

63. A quoi sont égaux les coefficients d'analyse si l'on calcule: a) la quantité de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ d'après le poids de $BaSO_4$; b) la quantité de $Ca_3(PO_4)_2$ d'après le poids de CaO; c) la quantité de $Ca_3(PO_4)_2$ d'après le poids de $Mg_2P_2O_7$; d) la quantité de Cr_2O_3 d'après le poids de $PbCrO_4$?

Réponse: a) 1,047; b) 1,844; c) 1,393; d) 0,2352.

64. Calculer le pourcentage d'argent dans $AgNO_3$ si, lors de la précipitation de l'argent d'une solution contenant 0,5000 g de ce sel, on a obtenu 0,4216 g de AgCl. Vérifier l'exactitude de réalisation de l'analyse en comparant le résultat obtenu avec le pourcentage d'argent, qui correspond à la formule de $AgNO_3$.

65. Quelle est la prise d'essai de vitriol vert $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ qu'il faut prélever pour le dosage du fer sous forme d'oxyde de fer Fe_2O_3, si l'on estime que le poids optimum de l'oxyde est égal à 0,2 g ?

Réponse: environ 0,7 g.

66. Quelle est la prise d'essai d'alliage contenant 20 % de zinc qu'il faut prendre pour doser dans cet alliage le zinc sous forme de $Zn_2P_2O_7$, compte tenu de ce que le précipité déposé se présente dans ce cas sous forme d'un précipité cristallin de $ZnNH_4PO_4$?

Réponse: environ 1 g.

67. Quelles sont les considérations dont on tient compte en choisissant un solvant ?

68. Enumérer les plus importants types de fondants qui sont utilisés lorsqu'on fond ensemble les précipités. Etablir les équations de réactions qui se produisent lors du mélange par fusion de: a) Al_2O_3 avec $KHSO_4$; b) SiO_2 avec un mélange de Na_2CO_3 et de K_2CO_3; c) Cr_2O_3 avec un mélange de Na_3CO_3 et de KNO_3; d) Cr_2O_3 avec Na_2O_2.

69. Dans quels cas faut-il recourir à la séparation des ions ? Pourquoi cette opération est-elle plus compliquée dans l'analyse quantitative que dans l'analyse qualitative ?

70. Indiquer les principaux précipitants minéraux employés pour la séparation des ions. Citer des exemples de leur utilisation. En quoi consistent les avantages des réactifs organiques par rapport aux réactifs minéraux ?

71. Qu'est-ce que les complexes internes ? Citer des exemples. Quelles sont les propriétés des complexes internes qui présentent de l'intérêt pour l'analyse? Quels sont les facteurs dont la modification peut influer sur l'évolution des phénomènes de séparation des ions (par la méthode de précipitation de ces ions sous forme de complexes internes) ?

72. Qu'est-ce que l'extraction ? Comment est-elle utilisée pour la séparation des ions ?

73. Comment se produit la séparation des ions par les méthodes chromatographiques d'adsorption et de précipitation ? En quoi consiste la chromatographie par échange d'ions ? Comment est-elle utilisée dans l'analyse quantitative ?

CHAPITRE III

EXEMPLES DE DOSAGES GRAVIMÉTRIQUES

§ 36. Dosage de l'eau de cristallisation dans le chlorure de baryum

On sait que l'eau de cristallisation est l'eau qui fait partie intégrante de l'édifice cristallin de certains corps dénommés *hydrates cristallisés*. La teneur en eau de cristallisation des hydrates cristallisés correspond à des formules chimiques déterminées, par exemple: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, etc. Pour cette raison, on désigne également l'eau de cristallisation sous le nom d'eau stœchiométrique*.

Les hydrates cristallisés lorsqu'ils se trouvent en vase clos, ne contenant pas de vapeur d'eau, sont partiellement décomposés avec formation d'un corps anhydre correspondant et de vapeur de H_2O. Toutefois, la décomposition ne se produit que jusqu'au moment où la pression de la vapeur d'eau dans le récipient atteint une certaine valeur déterminée qui est spécifique de l'hydrate cristallisé donné à la température où l'on opère; on appelle cette valeur tension de vapeur de l'hydrate cristallisé. Dans ce cas, il s'établit un état d'équilibre dynamique, par exemple:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows BaCl_2 + H_2O$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + 5H_2O$$

etc.

La tension de vapeur des divers hydrates cristallisés (à une température donnée) est extrêmement différente. Ainsi, par exemple, à 30° pour le sel de Glauber $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, elle atteint 27 mm de Hg; pour le sulfate de cuivre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, elle atteint 12,5 mm de Hg; pour le chlorure de baryum $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, elle est seulement de 5 mm de Hg.

---

* Il convient de remarquer que ce qu'on appelle *eau de constitution* est également une eau stœchiométrique. Celle-ci, à la différence de l'eau de cristallisation, n'est pas contenue dans les corps sous forme de molécules de H_2O; l'eau de constitution se forme à partir d'atomes de H et de O présents dans le corps, lors de la décomposition de ce dernier par chauffage, par exemple:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$$

etc.

Ces différences sont liées au fait que les hydrates cristallisés se comportent différemment lorsqu'ils sont conservés à l'air. Ainsi, si la tension de vapeur d'un hydrate cristallisé dépasse la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air, les cristaux « s'effleurissent », c'est-à-dire perdent progressivement leur eau de cristallisation à la température ordinaire. Par exemple, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ et d'autres corps semblables s'effleurissent lors de la conservation prolongée à l'air. Contrairement à ces corps, les hydrates cristallisés qui ont une tension de vapeur moindre ne s'effleurissent pas, et certains d'entre eux absorbent même la vapeur d'eau de l'air. Par exemple, l'hydrate cristallisé $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ se transforme en un hydrate cristallisé plus riche en eau $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. C'est le pouvoir de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ d'adsorber la vapeur d'eau qui est à la base de son utilisation dans les dessiccateurs et qui est également la raison de son emploi pour le séchage de certains gaz.

A chaud, les hydrates cristallisés se décomposent avec dégagement d'eau. C'est cette propriété qui est à la base de la détermination de la teneur en eau de cristallisation des hydrates cristallisés en se servant de la méthode de distillation. Ainsi, dans le cas examiné, une prise d'essai de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, placée dans un vase à tarer (fig. 3), est chauffée de 120 à 125° dans une étuve (fig. 21) jusqu'à ce que le poids du corps cesse de varier (séchage jusqu'à obtention d'un poids constant).

L'obtention d'un poids constant témoigne évidemment de ce que toute l'eau de cristallisation a déjà été éliminée. Son poids est égal à la perte en poids du corps.

Pour que l'exactitude du résultat puisse être vérifiée d'après la formule du chlorure de baryum, il faut prendre pour le dosage un sel chimiquement pur, recristallisé.

Mode opératoire. Prélèvement de la prise d'essai. Laver soigneusement le vase à tarer (voir § 12) et sécher dans une étuve. Sans le refermer par son couvercle, refroidir le vase à tarer en le plaçant pendant 20 mn dans le dessiccateur auprès de la balance*. Ensuite, en observant toutes les règles, peser exactement le vase à tarer avec son couvercle sur une balance analytique. Placer ensuite dans le vase à tarer 1,5 g environ de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ fraîchement recristallisé et, après avoir recouvert le vase à tarer par son couvercle, peser à nouveau avec précision**.

Séchage. Après avoir enlevé le couvercle du vase à tarer, placer ce couvercle en biais sur ce vase (c'est-à-dire en le faisant reposer

---

* Il ne faut pas couvrir le vase à tarer à l'état chaud étant donné qu'après le refroidissement, il sera difficile et même impossible de l'ouvrir. En ce qui concerne le dessiccateur et sa manipulation, voir p. 23.

** Il est plus pratique de commencer à peser approximativement la quantité nécessaire (c'est-à-dire de 1,4 à 1,5 g) du corps sur une balance technique et de ne peser qu'après cela le vase à tarer avec le corps sur une balance analytique.

sur son arête) et poser le tout sur un rayon (mais pas sur le fond) de l'étuve. Sous le vase à tarer, il faut mettre une feuille de papier où est indiqué le nom de l'opérateur. Laisser séjourner le vase à tarer dans l'étuve à environ 125° durant à peu près deux heures.

Pendant que le séchage s'opère, on peut doser, par exemple, Ba^{++} ou Cl^- dans $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Quand le temps indiqué s'est écoulé, transférer le vase à tarer et son couvercle dans le dessiccateur à l'aide de pinces à creusets (fig. 23). Après avoir laissé le dessiccateur pendant 20 mn auprès de la balance, sortir le vase à tarer du dessiccateur et, après l'avoir refermé avec son couvercle, peser avec précision. Ensuite placer à nouveau le vase à tarer avec le corps dans l'étuve et laisser-le séjourner dedans (sans oublier d'ouvrir le couvercle) pendant près d'une heure; refroidir encore une fois dans le dessiccateur et répéter la pesée.

Si la deuxième pesée donne le même résultat que la première, ou n'en diffère pas plus de 0,0002 g, on peut estimer que l'eau de cristallisation a été pratiquement entièrement éliminée. Dans le cas contraire, répéter le séchage avec des pesées périodiques jusqu'à ce qu'un poids constant soit obtenu. *Noter obligatoirement les résultats de toutes les pesées répétées dans le journal de laboratoire, même s'ils sont identiques.* Il faut se rappeler que tout ce qui n'a pas été porté dans le journal de laboratoire est considéré comme n'ayant pas été réalisé pratiquement lors de la vérification par le professeur; or, l'obtention d'un poids constant est la condition la plus importante pour acquérir des résultats d'analyse exacts.

S'il faut interrompre le travail, on laisse le vase à tarer dans le dessiccateur. Cela est commode parce que le séchage du corps s'y poursuivra par suite de l'absorption de vapeur d'eau par le chlorure de calcium. Evidemment, le séchage dans le dessiccateur n'aura lieu qu'au cas où la surface du joint du couvercle aurait été bien graissée.

Calculs. Supposons que lors du dosage on a obtenu et inscrit dans le journal de laboratoire les données numériques suivantes:

Poids du vase à tarer avec le corps	9,5895 g
Poids du vase à tarer	8,1320 g
Prise d'essai de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,4575 g

Poids du vase à tarer avec le corps (après séchage):

I	9,3758 g
II	9,3748 g
III	9,3749 g

Ayant rejeté le résultat de la première pesée (9,3758 g), nous trouvons la quantité d'eau de cristallisation dans la prise d'essai:

$$\begin{array}{r} 9{,}5895 \\ -\;9{,}3748 \\ \hline 0{,}2147 \text{ g} \end{array}$$

Calculons le pourcentage cherché d'eau de cristallisation dans $BaCl_2 \cdot 2H_2O$:

1,4575 g du corps à analyser contient 0,2147 g de H_2O
100 — — — — — — y — — H_2O

$$y=\frac{0,2147 \cdot 100}{1,4575}\ \%$$

Pour les calculs, on se sert d'une table de logarithmes et d'antilogarithmes à quatre chiffres.

$$\log 0,2147=\bar{1},3318$$
$$\log 100\quad=2,0000$$

Total 1,3318
$$\log 1,4575=0,1636$$

Différence$=\log y=1,1682$ et $y=14,73\ \%$

Vérification de la précision du dosage. Pour vérifier, comparer la quantité trouvée avec le pourcentage de H_2O dans $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (obtenu par le calcul théorique). Sachant que dans une molécule-gramme (244,3 g) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, il y a 2 molécules-grammes d'eau (c'est-à-dire 36,03 g de H_2O) on peut établir la proportion suivante* :

Dans 244,3 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, il y a 36,03 g de H_2O
— 100 — — $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — — — x — — H_2O

$$x=\frac{36,03 \cdot 100}{244,3}=14,75\ \%$$

L'erreur absolue est de: 14,73 % — 14,75 % = —0,02 %. Calculons maintenant l'erreur relative du dosage:

$$D_0=\frac{(-0,02) \cdot 100}{14,75} \approx -0,14\ \%$$

Cette erreur s'explique facilement par les erreurs de pesée.

Lors d'une manipulation exacte, l'erreur absolue du dosage en question ne doit pas dépasser ± 0,05 %. Autrement dit, on ne peut admettre que les résultats qui se trouvent compris entre 14,70 et 14,80 %.

---

* Rappelons que conformément à ce qui a été dit p. 66, lors du calcul des résultats de l'analyse, il faut prendre toutes les données numériques avec quatre chiffres significatifs. Pour cette raison, nous estimons que le poids de l'eau de cristallisation dans une molécule-gramme de chlorure de baryum est égal à 36,03 g et non à 36 g.

§ 37. Dosage de l'eau hygroscopique

Les corps solides adsorbent à leur surface les vapeurs d'eau de l'air. L'eau adsorbée par les corps s'appelle eau *hygroscopique*. Contrairement à l'eau stœchiométrique, la teneur en eau hygroscopique ne peut être relatée dans la formule chimique.

Les corps ayant une très grande surface peuvent adsorber une quantité importante d'eau en conservant toutefois leur aspect de poudre sèche. L'eau hygroscopique se trouve en équilibre dynamique avec les vapeurs d'eau de l'air. Pour cela, elle est partiellement éliminée du corps en cas de son séjour dans un local sec.

Une élimination plus complète et une détermination quantitative de l'eau hygroscopique dans les corps peuvent être obtenues par une méthode analogue à celle que l'on utilise pour le dosage de l'eau de cristallisation, c'est-à-dire le séchage du corps à 105-130° jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le vase à tarer dans lequel on procède au dosage est préalablement séché (à 105-130°) et pesé. On prend ensuite une prise d'essai, d'environ 2 à 5 g, du corps finement broyé (prise moyenne), et on la sèche à 105-130° jusqu'à obtention d'un poids constant. D'après la perte en poids, on détermine la quantité d'eau hygroscopique éliminée. Le résultat du dosage est calculé en pourcentage de la prise d'essai du corps.

La méthode décrite est loin de fournir toujours une représentation suffisamment exacte de la quantité d'eau hygroscopique. En effet, la perte de poids au moment du séchage dépend non seulement de l'élimination de l'eau hygroscopique du corps, mais aussi de celle de l'eau de cristallisation, ainsi que d'autres composants volatils du corps. Une autre source d'erreur (que l'on rencontre fréquemment dans la méthode examinée) est l'oxydation du corps étudié par l'oxygène de l'air lors du chauffage. La perte de poids par suite de cette oxydation est plus faible qu'elle ne devrait l'être si l'on en juge par la teneur réelle en eau hygroscopique. Cela se produit au cours de l'analyse de la plupart des corps organiques, comme par exemple la farine, le cuir, etc.

Comme on l'a déjà indiqué, la teneur en eau hygroscopique des corps n'est pas constante; elle est fonction de la température et de l'humidité de l'air. La variation de la quantité d'eau hygroscopique doit évidemment influencer le pourcentage de tous les autres composants du corps. Pour cette raison, afin d'éliminer les variations de la composition du corps en fonction des changements d'humidité, on recalcule les résultats de l'analyse des corps contenant des quantités notables d'eau hygroscopique à partir d'un corps absolument sec.

Soit, par exemple, p % le pourcentage d'un élément quelconque dans le corps et h % la teneur en eau hygroscopique. Etant donné

que la quantité de corps sec dans 100 g de corps étudié est évidemment égale à $(100-h)$ g, on peut écrire:

$(100-h)$ g de corps sec contiennent p g d'élément
100 — — — — — x — —

$$x=p\cdot\frac{100}{100-h}\ \%$$

Par conséquent, pour refaire le calcul à partir d'un corps absolument sec, il faut multiplier le pourcentage de l'élément à doser (p), trouvé par expérience, par la relation:

$$\frac{100}{100-h}$$

§ 38. Dosage du baryum dans le chlorure de baryum

L'ion Ba^{++} forme une série de sels difficilement solubles, par exemple $BaCO_3$, BaC_2O_4, $BaHPO_4$, $BaCrO_4$, $BaSO_4$, etc. Le moins soluble parmi ces sels est le sulfate de baryum $BaSO_4$ ($Kps=1{,}1\cdot10^{-10}$), ce qui rend ce composé le plus avantageux de tous les précipités déposés. Etant donné que lors de la calcination, la composition de $BaSO_4$ ne varie pas, ce sel est également le précipité pondéral. La composition de $BaSO_4$ correspond strictement à sa formule, $BaSO_4$ est tout à fait stable du point de vue chimique. Il convient de remarquer la tendance très nette de $BaSO_4$ à former des cristaux très ténus qui, lors de la filtration, passent parfois à travers les pores du filtre et peuvent rendre le travail plus difficile. Pour cette raison, lors de la précipitation, il faut faire particulièrement attention à créer des conditions favorables à la formation des précipités à cristaux relativement gros.

La plus importante de ces conditions est l'addition lente de précipitant, ce qui est également indispensable pour obtenir un précipité plus pur de $BaSO_4$ (§ 27).

Afin d'éviter les erreurs dues à la coprécipitation du précipitant lui-même, celui-ci doit être de préférence un corps volatil (§ 17). Ainsi, l'ion Ba^{++} est précipité par action de l'acide sulfurique et non pas par celle de ses sels. La réaction se produit d'après l'équation:

$$BaCl_2+H_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2HCl$$

L'utilisation d'acide à l'état libre en qualité de précipitant est ici possible parce que le précipité de $BaSO_4$ est pratiquement insoluble dans les acides en tant que sel difficilement soluble d'un acide fort. Au § 20, on a indiqué cependant que la solubilité de $BaSO_4$

augmente quelque peu* par suite de l'action des ions H^+. On sait qu'une telle augmentation de solubilité du dépôt lors de la précipitation des précipités cristallins est avantageuse; en effet, par suite de cette augmentation, le degré de sursaturation de la solution (par rapport au corps à précipiter) diminue, et celui-ci se dépose sous forme de cristaux plus gros.

Pour renforcer l'influence favorable de la présence des ions H^+ lors de la précipitation de Ba^{++}, on ajoute à la solution un peu de HCl.

L'augmentation de température de la solution agit aussi d'une manière analogue. Evidemment, cette augmentation de solubilité de $BaSO_4$, due à la présence de HCl et aussi au chauffage de la solution, doit être de nouveau abaissée à la fin de la précipitation, ce qui est obtenu par addition d'un excès convenable de précipitant (§ 19).

Avant d'exécuter l'analyse, il est indispensable de lire attentivement toute la description de l'opération et de préciser la nature et la quantité des ustensiles nécessaires. Ces derniers doivent être préalablement lavés avec beaucoup de soin. Le creuset dans lequel on calcinera le précipité doit être amené jusqu'à poids constant en même temps qu'on réalise les opérations préliminaires à l'analyse (p. 140).

Mode opératoire. Prélèvement et dissolution de la prise d'essai. Le précipité de sulfate de baryum est cristallin, par conséquent son poids doit être égal à environ 0,5 g. Lors de la réaction, une molécule-gramme (233,4 g) de $BaSO_4$ est obtenue à partir d'une molécule-gramme (244,3 g) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Etant donné que les valeurs des masses moléculaires dans le cas considéré sont presque équivalentes, pour obtenir 0,5 g de $BaSO_4$ il faudra prendre environ le même poids de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Peser sur une balance analytique un verre de montre propre et sec. Peser ensuite dans ce verre de montre (sur une balance technique) une quantité de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,4-0,6 g) approximativement égale à la quantité nécessaire; après quoi, peser précisément le verre avec le corps qu'il contient sur la balance analytique. Après avoir soustrait du poids total précis trouvé le poids du verre de montre, nous obtiendrons la valeur de la prise d'essai de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Transférer quantitativement dans un bécher à bec (d'une capacité de 200 à 300 ml) la prise d'essai prélevée, puis dissoudre celle-ci dans l'eau. En procédant à cette opération, tâcher de ne pas disperser le corps versé dans le bécher, après quoi, en tenant le verre de montre en position inclinée, laver soigneusement les petites particules du corps (restées dans le verre de montre) à l'aide d'un jet d'eau distillée provenant d'une pissette. Ajouter autant d'eau qu'il est nécessaire

* Dans l'acide chlorhydrique 1 N, il se dissout 20 fois plus de sulfate de baryum que dans l'eau.

pour que le volume total du liquide dans le bécher devienne égal à 80-100 ml.

P r é c i p i t a t i o n. Après avoir ajouté à la solution obtenue de 3 à 5 ml de solution 2 N de HCl, la chauffer sur une grille jusqu'à entrée en ébullition (ne pas laisser bouillir car la vapeur peut entraîner des gouttelettes de liquide du bécher). Parallèlement à cette opération, dans un autre bécher (ou dans un ballon) chauffer jusqu'à ébullition de 3 à 5 ml de solution 2 N de H_2SO_4 en diluant préalablement cette solution par 30 ml d'eau distillée*. Ensuite, ajouter *goutte à goutte, très lentement*, la solution chaude de H_2SO_4 à la solution chaude de $BaCl_2$, en mélangeant à l'aide d'une baguette de verre. Tâcher de ne pas toucher avec cette baguette le fond et les parois du bécher, car autrement le précipité pourrait adhérer plus fortement au verre. Il faut ne pas oublier *qu'on ne doit pas sortir la baguette du bécher* étant donné que dans ce cas on perdrait des particules du précipité qui y sont adhérées.

Pendant la précipitation, on peut accélérer peu à peu l'addition de H_2SO_4. Quand presque tout l'acide (à l'exception de quelques gouttes) sera ajouté, couvrir le bécher, afin de le protéger de la poussière, avec un morceau de carton ou une feuille de papier, sans sortir la baguette du bécher, et laisser reposer jusqu'à la séance de travail suivante afin que la maturation du précipité** ait le temps de se produire. Dès que $BaSO_4$ est déposé au fond du bécher, vérifier si Ba^{++} est intégralement précipité. Pour cela, verser doucement le long de la paroi du bécher les quelques gouttes restantes de H_2SO_4 dans le liquide transparent qui a eu le temps de se déposer, et observer s'il n'apparaît pas un trouble.

Utiliser le temps dont on dispose pendant la maturation du précipité pour amener le creuset jusqu'à poids constant.

F i l t r a t i o n; l a v a g e d u p r é c i p i t é. En procédant à la filtration, prendre le plus épais des filtres sans cendres (ruban bleu), de 7 cm de diamètre, et l'ajuster convenablement dans l'entonnoir. Après avoir mis l'entonnoir avec son filtre dans l'anneau d'un support, placer sous l'entonnoir un autre bécher propre, et décanter le liquide sur le filtre en le faisant couler le long d'une baguette de verre. Respecter scrupuleusement lors de cette opération toutes les indications faites p. 129. Quand il ne restera plus de liquide à verser, s'assurer de l'absence de trouble dans le filtrat et verser ce dernier hors du bécher***.

* Au sujet du calcul de la quantité nécessaire du précipitant, voir p. 79.

** On peut accélérer cette opération en plaçant le verre avec son précipité dans un bain-marie bouillant pour 2 ou 3 heures.

*** Le plus simple pour découvrir la présence de trouble est de placer le bécher contenant le filtrat sur une feuille de papier noir (ou sur une table peinte en noir) et d'agiter légèrement le contenu du bécher par des mouvements circu-

Après cette opération, laver par décantation (p. 136) de 3 à 4 fois le précipité en versant chaque fois dans le bécher de 20 à 30 ml d'eau distillée froide, acidulée par l'acide chlorhydrique (5 ml de HCl 2 N pour 100 ml d'eau), en décantant le plus complètement possible le précipité sur le filtre. Une fois la dernière décantation terminée, transmettre quantitativement, avec beaucoup de précaution (p. 137), le précipité sur le filtre (c'est l'instant le plus important du travail!). Laver le précipité, afin d'éliminer Cl^-, par de l'eau distillée froide. Continuer le lavage jusqu'à ce que la portion de liquide s'écoulant du filtre et recueillie dans un tube à essai, acidulée par HNO_3, cesse de donner un trouble de AgCl sous l'action de $AgNO_3$ ou un trouble de Hg_2Cl_2 sous l'action de $Hg_2(NO_3)_2$.

Séchage et calcination du précipité. Après avoir séché le filtre dont le précipité a été lavé*, transférer avec précaution ce filtre et son précipité dans un creuset amené à poids constant et procéder à la calcination du précipité. La manière d'exécuter ces opérations a été décrite en détail p. 138. Continuer la calcination pendant 20 à 25 mn. Après quoi, le contenu du creuset blanchit et la couche charbonneuse sur les parois du creuset disparaît. Laisser ensuite le creuset se refroidir dans le dessiccateur et peser. Calciner le creuset pendant encore 10 à 15 mn et le peser derechef après refroidissement; continuer ainsi de suite jusqu'à obtention d'un poids constant.

Lors de la calcination du précipité de $BaSO_4$, ce dernier est partiellement réduit par le charbon du filtre en BaS:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2\uparrow$$

Le sulfure de baryum est ultérieurement oxydé de nouveau par l'oxygène de l'air en $BaSO_4$:

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

L'obtention d'un poids constant témoigne évidemment de ce que l'oxydation est terminée et que le précipité ne contient déjà plus de BaS.

———

laires réguliers en le regardant d'en haut. Lors de cette opération, il s'accumule au fond du bécher une certaine quantité du précipité, qui est passée à travers le filtre et qui devient facilement visible. Si le filtrat est devenu trouble, il faut à nouveau le filtrer à travers le même filtre en reprenant cette opération jusqu'à ce que les pores du filtre soient colmatés par les particules du précipité et jusqu'à ce que le liquide devienne entièrement transparent.

* Il vaut mieux ne pas terminer complètement le séchage et laisser ainsi le filtre quelque peu humide.

Calculs. Examinons la marche des calculs. Supposons que les données numériques obtenues lors de l'analyse et inscrites dans le journal de laboratoire sont:

Poids du verre de montre avec	g
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	6,1988
Poids du verre de montre	5,7116
Prise d'essai de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . .	0,4872
Poids du creuset contenant $BaSO_4$	
1ère pesée	11,6876
2e —	11,6878
Poids du creuset (vide)	
1ère pesée . .	11,2233
2e —	11,2232
Poids de $BaSO_4$:	

$$\begin{array}{r} 11,6877 \\ -\ 11,2232 \\ \hline 0,4645 \text{ g} \end{array}$$

Etablissons la proportion:

233,4 g de $BaSO_4$ contiennent 137,3 g de Ba
0,4645 —— $BaSO_4$ — x —— Ba

$$x = \frac{0,4645 \cdot 137,3}{233,4}$$

La quantité trouvée de baryum était contenue dans 0,4872 g de chlorure de baryum étudié, 1 g de chlorure de baryum contient:

$$\frac{0,4645 \cdot 137,3}{233,4 \cdot 0,4872}$$

et 100 g contiennent, par conséquent, 100 fois plus, c'est-à-dire:

$$y = \frac{0,4645 \cdot 137,3 \cdot 100}{233,4 \cdot 0,4872} = \% \text{ Ba dans } BaCl_2 \cdot H_2O$$

Calculons ensuite log y en utilisant les tables de logarithmes:

$$\begin{array}{rr} \log 0,4645 = \bar{1},6670 & \\ \log 137,3 = 2,1377 & \log 233,4 = 2,3681 \\ \log 100 = 2,0000 & \log 0,4872 = \bar{1},6877 \\ \hline \text{Total} = 3,8047 & \text{Total} = 2,0558 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 3,8047 \\ -\ 2,0558 \\ \hline \log y = 1,7489 \end{array}$$

A l'aide de la table d'antilogarithmes, recherchons le nombre qui correspond au logarithme trouvé (1,7489):

$$y=56{,}10\ \%$$

Evidemment, on pourrait faire ce calcul d'une autre manière, à savoir: en se servant d'une table des coefficients d'analyse F, dans laquelle nous trouvons les données suivantes:

Corps dosé	Corps pesé	Coefficient d'analyse*	log F**
Ba	$BaSO_4$	0,5883	76960

On fait ensuite le calcul d'après la formule (2) citée au § 32.

Vérification de la précision du dosage. Pour juger de la précision du dosage, comparons le pourcentage trouvé de baryum avec celui qui correspond à la formule de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Etablissons la proportion:

244,3 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ contiennent 137,3 g de Ba
100 — — $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — x — — Ba

$$x=\frac{137{,}3 \cdot 100}{244{,}3}=56{,}20\ \%$$

L'erreur absolue du dosage dans le cas donné est égale à:

$$56{,}10-56{,}20=-0{,}10\ \%$$

Calculons maintenant l'erreur relative. Elle représente:

$$D=\frac{(-0{,}10) \cdot 100}{56{,}20}=-0{,}18\ \%$$

§ 39. Dosage du soufre dans une solution d'acide sulfurique

On détermine la teneur en soufre d'une solution d'acide sulfurique ou de sulfates solubles (ainsi que dans tous les cas où le soufre peut d'une manière ou d'une autre être oxydé en ions SO_4^{--}) par une méthode analogue à celle qui a été examinée ci-dessus. C'est le cas, par exemple, des divers minerais sulfurés de fer, de cuivre, d'arsenic, etc. Examinons le cas le plus simple, c'est-à-dire le dosage du soufre dans une solution d'acide sulfurique.

---

* Rappelons que le coefficient d'analyse (voir § 32), ou facteur d'analyse, F indique combien de grammes de l'élément (du composé) à doser correspondent à 1 gramme du précipité. Dans le cas considéré:

$$F=\frac{137{,}3}{233{,}4}$$

** Dans cette colonne on donne les mantisses à 5 chiffres des logarithmes pour les différentes valeurs de F.

Mode opératoire. Placer une solution de H_2SO_4 à analyser dans un bécher soigneusement lavé, la diluer pour obtenir un volume approximativement égal à 100 ml et, après avoir ajouté 5 ml de solution 2 N de HCl, chauffer à ébullition presque. Faire précipiter l'ion SO_4^{--} dans la solution chauffée par addition de 4 à 5 ml de solution 2 N de $BaCl_2$, préalablement diluée par 30 à 50 ml d'eau également chauffée jusqu'à ébullition. Les conditions de précipitation et toute la marche de l'analyse sont les mêmes que lors du dosage de Ba^{++} avec cette unique différence que la solution de $BaCl_2$ (ce dernier étant le précipitant) est ajoutée goutte à goutte à la solution de H_2SO_4 à analyser. L'addition lente de précipitant joue ici un rôle particulièrement important, au cas contraire, beaucoup de $BaCl_2$ pourrait être entraîné dans le précipité. Etant donné que $BaCl_2$ est un corps non volatil, le résultat de l'analyse pèche par excès.

Calculs. Lors du calcul, on part de la relation suivante:

233,4 g de $BaSO_4$ contiennent 32,06 g de S

a — — $BaSO_4$ — x — — S

$$x = a \cdot \frac{32{,}06}{233{,}4} \text{ g}$$

où a est le poids trouvé de $BaSO_4$, tandis que la relation $\frac{32{,}06}{233{,}4}$ est le coefficient d'analyse F.

Etant donné qu'on analysait une solution préparée à partir d'une prise d'essai de valeur inconnue, le calcul du pourcentage de S est ici impossible. Il est de même impossible de vérifier par un calcul théorique l'exécution de l'analyse; pour cette raison, il faut la refaire au moins deux fois.

§ 40. Dosage du chlore dans le chlorure de baryum

Le moins soluble parmi les chlorures est le chlorure d'argent; c'est sous sa forme qu'on dose le chlore par la méthode gravimétrique. Etant donné que AgCl forme facilement des solutions colloïdales, les ions Cl^- sont précipités à chaud par action de $AgNO_3$ en présence d'un coagulant (HNO_3). On laisse reposer le précipité pendant plusieurs heures afin que la coagulation ait le temps de s'accomplir complètement. C'est aussi pour la même raison qu'on lave le précipité à l'eau acidulée par HNO_3.

A la lumière du jour, AgCl se décompose en formant de l'argent métallique; le précipité devient d'abord violet, puis noircit progressivement. La coloration violette du précipité ne suffit pas pour conclure qu'il est impossible de l'utiliser pour un travail ultérieur.

Le noircissement indique que AgCl est fortement décomposé et, pour cette raison, on ne peut plus employer cette solution. Il est donc indispensable de veiller soigneusement à ce que le précipité ne soit pas soumis à l'action directe des rayons solaires et qu'il ne reste pas longtemps à la lumière diffuse. Le mieux est d'envelopper de papier noir le bécher contenant le précipité pendant que celui-ci se dépose. Le chlorure d'argent est également très facilement décomposé par chauffage. Il est donc indispensable de le calciner avec beaucoup de précaution. On peut éviter de recourir à la calcination en la remplaçant par un séchage du précipité jusqu'à poids constant à 13°. Il est évident qu'on ne peut employer les filtres de papier avec cette méthode de travail. Dans ce cas, on filtre à travers des creusets filtrants en verre fritté.

Mode opératoire. A partir de l'équation de la réaction, il est facile de calculer (faites-le!) que pour obtenir environ 0,3 g de AgCl, il faut prendre une prise d'essai pesant environ 0,26 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Dissoudre la prise d'essai prélevée dans 70 à 80 ml d'eau distillée et chauffer presque jusqu'à ébullition (ne pas laisser bouillir!). Chauffer dans un autre récipient aussi jusqu'à ébullition un volume, calculé à l'avance, d'une solution* 0,1 *M* de $AgNO_3$, acidulée par 1 ml de HNO_3 dilué (1 :1). Il faut s'assurer au préalable que HNO_3 à utiliser ne donne pas de troubles avec $AgNO_3$, c'est-à-dire qu'il ne contient pas d'ions Cl^-. Sans cesser de chauffer légèrement, verser dans la solution de $BaCl_2$ la solution de $AgNO_3$.

Verser cette dernière le long d'une baguette de verre et mélanger ensuite énergiquement pendant plusieurs minutes le contenu du récipient sans toucher ses parois.

Le milieu acide, le chauffage et le mélange favorisent la coagulation des particules du précipité qui s'assemblent dans ce cas en flocons caillebottés se déposant rapidement au fond du bécher. Ayant obtenu ce dépôt, cesser de chauffer et vérifier si la précipitation s'accomplit intégralement en ajoutant au liquide décanté quelques gouttes de solution de $AgNO_3$ versée le long de la paroi du bécher. Si un trouble apparaît, ajouter encore quelques millilitres de solution de $AgNO_3$; mélanger de nouveau soigneusement le liquide avec la baguette de verre; vérifier l'intégralité de la précipitation, etc. Après avoir obtenu la précipitation complète, afin de protéger le bécher de la poussière, on doit le recouvrir en y laissant la baguette de verre; puis le placer

---

* Conformément à l'équation de la réaction, pour faire précipiter une molécule-gramme (244,3 g) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, il faut 2 molécules-grammes de $AgNO_3$. Etant donné que 1 litre de solution 0,1 *M* contient 0,1 molécule-gramme de $AgNO_3$, 2 molécules-grammes de $AgNO_3$ sont renfermées dans 20 litres (ou 20 000 ml) de cette solution. C'est sur ces nombres qu'il faut se baser lors du calcul. Pour le dosage, prendre une solution de $AgNO_3$ supérieure de 5 à 10 ml à celle qui a été calculée.

dans l'armoire et le garder jusqu'à la séance de travail suivante. Il est utile d'envelopper le bécher avec du papier noir afin de le protéger de la lumière.

Ultérieurement, on effectue le dosage d'une manière différente suivant le procédé de filtration choisi.

Filtration à travers un filtre de papier. En commençant la filtration, prendre un filtre sans cendres, moins épais que dans le cas de $BaSO_4$ (ruban blanc).

Une fois la filtration terminée, laver le précipité par décantation (3 à 4 fois) à l'eau chaude à laquelle on ajoute HNO_3 (5 ml de solution 2 N pour 100 ml d'eau). Ensuite, en se servant d'une baguette de verre à un embout en caoutchouc*, transférer quantitativement le précipité sur le filtre; le laver d'abord à l'eau contenant HNO_3 et enfin à l'eau pure. Continuer le lavage jusqu'à élimination totale d'un excès de précipitant ($AgNO_3$) c'est-à-dire jusqu'à ce que quelque portion isolée des eaux de lavage cesse à donner un trouble avec HCl. Mettre l'entonnoir avec le précipité lavé dans une étuve; sécher à une température de 100 à 105°.

A la différence de $BaSO_4$, le séchage de AgCl doit être obligatoirement effectué à fond étant donné que par la suite le précipité devra être enlevé du filtre. Il est indispensable de veiller à ce que la température dans l'étuve ne dépasse pas 105°, sinon le filtre se carboniserait, puis s'émietterait lorsqu'on l'enlèverait de l'entonnoir.

Pendant que s'opèrent le lavage et le séchage du précipité, calciner le creuset jusqu'à poids constant. Comme AgCl est facilement réduit par le charbon et par les produits de la combustion incomplète du filtre, il est dans ce cas impossible de brûler ce filtre en même temps que le précipité (ainsi qu'on le faisait pour le dosage de Ba^{++}): on brûle ici le filtre séparément. Après avoir sorti le filtre parfaitement séché avec son précipité hors de l'entonnoir, et l'avoir écrasé légèrement entre les doigts, transférer le précipité, le plus entièrement possible, sur une feuille de papier glacé noir. Il faut faire cette opération avec précaution en s'efforçant de ne pas disperser le précipité. Après avoir rassemblé le précipité à l'aide d'un pinceau souple en un seul tas, on le recouvre d'un entonnoir renversé ou, ce qui est mieux, d'un cône de papier noir.

Placer le filtre avec les particules qui y restent adhérées dans le creuset amené à poids constant par calcination et, en agissant comme à l'ordinaire (p. 143), réduire le filtre en cendres. Une petite quantité de AgCl restée sur le filtre est réduite en argent métallique; celui-ci doit être transformé en AgCl. A ces fins, ayant laissé refroidir le creuset, traiter le précipité en *chauffant légèrement* (le mieux est

* Il ne faut pas dans ce cas enlever le précipité à l'aide de petits morceaux de filtre sans cendres!

de le faire dans un bain-marie bouillant) par 3 ou 4 gouttes d'acide nitrique concentré. L'argent se dissout alors pour donner naissance à $AgNO_3$.

Ajouter dans le creuset une goutte de HCl concentré et continuer à chauffer *très faiblement* jusqu'à ce que le contenu du creuset soit absolument sec*. Ensuite, ayant laissé se refroidir le creuset l'essuyer extérieurement avec du papier-filtre et le placer sur une autre feuille de papier glacé. Verser dans le creuset du précipité de AgCl précédemment isolé, tout en ramassant dans le creuset ses particules à l'aide d'un petit pinceau. Après avoir placé le creuset dans le triangle de l'anneau du trépied, *chauffer légèrement jusqu'à ce que le précipité commence à fondre (en prenant beaucoup de précautions et en tenant tout le temps le brûleur à la main; en cas de calcination trop forte,* AgCl *se décompose*). Après avoir refroidi le creuset dans un dessiccateur, il faut le peser.

Filtration à travers un creuset filtrant en verre fritté. Le dosage est rendu beaucoup plus simple si l'on procède à la filtration non à travers un filtre de papier, mais à travers un creuset filtrant en verre fritté. Avant d'aborder la filtration, prendre un creuset filtrant n°4 et le placer à l'aide d'un anneau en caoutchouc dans le col d'une fiole d'Erlenmayer (voir fig. 19). Laver soigneusement le creuset filtrant (en aspirant d'abord faiblement) à HNO_3 dilué et chaud (5 ml de solution 2 N pour 100 ml d'eau), et ensuite à l'eau chaude; sécher enfin le creuset à 130° jusqu'à poids constant.

Après cela, placer de nouveau le creuset filtrant dans la fiole d'Erlenmayer et passer à la filtration: décanter comme à l'ordinaire le liquide le long d'une baguette de verre sur un creuset filtrant en ayant soin de ne pas le remplir à plus des $^3/_4$ de son volume. Une fois la filtration terminée, laver par décantation plusieurs fois le précipité à l'eau chaude additionnée de HNO_3. Remettre quantitativement le précipité dans un creuset filtrant en se servant d'une baguette de verre terminée par un embout en caoutchouc, laver soigneusement le précipité dans le creuset d'abord à l'eau acidulée par HNO_3 et ensuite à l'eau pure.

Une fois le lavage terminé, débrancher tout d'abord la trompe à eau en ouvrant le robinet du flacon de garde *4*, fermer la trompe à eau et ensuite le robinet de la conduite d'eau. Après avoir sorti le creuset filtrant on le sèche à 130° jusqu'à poids constant. D'après la différence des poids du creuset filtrant seul et avec le précipité, trouver le poids de AgCl. L'avantage de cette méthode est évident. Dans ce cas, on évite la réduction de AgCl par le charbon du filtre et sa décomposition lors de la calcination.

---

* Il convient de se rappeler que si l'on chauffe sans précaution, le précipité peut facilement être projeté hors du creuset, et il faudra recommencer l'analyse. Le chauffage dans un bain-marie est le procédé le plus sûr.

Calculs. Sachant qu'une molécule-gramme de AgCl contient un atome-gramme de Cl, trouver la quantité de Cl contenue dans une quantité trouvée de AgCl, et calculer ensuite le pourcentage de Cl dans une prise d'essai de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Comparer les résultats obtenus avec la teneur théorique en chlore du chlorure de baryum, calculée d'après la formule $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Trouver également l'erreur relative du dosage.

La somme des résultats obtenus lors des dosages de l'eau de cristallisation, du baryum et du chlore dans $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ doit évidemment être égale à 100%. En réalité, par suite d'erreurs d'analyse inévitables, elle est presque toujours quelque peu différente de cette valeur. Si le travail a été fait soigneusement, la différence ne sort pas en général des limites de quelques dixièmes de p. cent.

On dose également la teneur en Ag des solutions de ses sels ou des alliages par précipitation sous forme de AgCl. Dans ce dernier cas on dissout une prise d'essai de l'alliage dans HNO_3; on précipite l'ion Ag^+ par HCl, et on l'analyse ainsi que cela a été décrit ci-dessus. Un excès de précipitant (HCl) aboutit à la formation d'un complexe $[AgCl_2]^-$ soluble.

§ 41. Dosage du fer dans une solution de chlorure de fer-(III)

Lors de l'analyse gravimétrique de Fe dans des solutions de sels de fer-(III)*, on précipite le fer sous forme de $Fe(OH)_3$ par action de NH_4OH:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Lors de la calcination, $Fe(OH)_3$ se transforme en oxyde de fer anhydre:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

que justement l'on pèse.

L'hydroxyde de fer obtenu est un précipité amorphe caractéristique qui fournit facilement des solutions colloïdales. Pour éviter ce phénomène, il faut que la précipitation se produise pendant le chauffage et en présence d'un électrolyte-coagulant. Il faut tenir compte de ce que lors du chauffage les solutions de sels de fer-(III) s'hydrolysent sensiblement en formant pour commencer des sels basiques du fer et ensuite $Fe(OH)_3$, par exemple:

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + 2HCl$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl$$

* Ce dosage est utilisé dans le but d'enseignement à titre d'exemple de précipitation des précipités amorphes. En pratique, on utilise en général les méthodes volumétriques de dosage du fer (§§ 88, 89 et 94) qui sont plus précises et plus rapides.

Le précipité, de consistance glaireuse qui se forme alors, adhère fortement au fond et aux parois du bécher, aussi est-il très difficile de le filtrer et le laver. Pour cette raison, il est indispensable d'éviter sa précipitation. On obtient cela par acidulation de la solution avant le chauffage. D'après les équations citées ci-dessus, on voit qu'il se forme de l'acide lors de l'hydrolyse. Par conséquent, l'augmentation de concentration des ions H^+ dans la solution doit retarder l'hydrolyse et empêcher le dépôt du précipité.

On neutralise ultérieurement l'acide par NH_4OH; le sel d'ammonium qui en résulte joue, lors de la précipitation, le rôle d'électrolyte-coagulant.

On a indiqué auparavant (p. 114) qu'il vaut mieux faire déposer les précipités amorphes, semblables à $Fe(OH)_3$, dans des solutions concentrées. Dans ce cas, les précipités seront moins volumineux et adsorberont moins les impuretés, et il sera plus facile d'éliminer ces impuretés par lavage. Avec un soin tout particulier, il faut séparer les ions Cl^- vu que ces derniers peuvent former, lors de la calcination, le chlorure de fer $FeCl_3$ volatil, à la suite de quoi une partie du fer sera perdue.

A la température de la flamme d'un bec de gaz ordinaire, Fe_2O_3 n'est pas réduit par le charbon du filtre; pour cette raison, on procède à la calcination sans enlever le précipité du filtre. Il faut toutefois éviter une calcination trop forte et trop prolongée étant donné qu'elle risque d'entraîner une réduction partielle de Fe_2O_3 en oxyde ferroso-ferrique Fe_3O_4; la réaction aura lieu d'après l'équation:

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2\uparrow$$

Mode opératoire. Aciduler la solution à analyser (ne contenant pas plus de 0,1 g de fer) par 3 à 5 ml de solution 2 N de HNO_3, ensuite sans diluer à l'eau, chauffer avec précaution à la petite flamme d'un bec de gaz sans laisser le liquide bouillir. A la solution chaude ajouter goutte à goutte une solution à 10% d'ammoniaque* jusqu'à ce qu'apparaisse une odeur faible mais franche d'ammoniac; après cela, mélanger soigneusement le contenu du bécher avec une baguette de verre et, pour diminuer l'adsorption, diluer par environ 100 ml d'eau distillée chaude. Après avoir encore une fois bien mélangé, laisser reposer le liquide pendant 5 mn. Vérifier ensuite si la précipitation est intégrale en ajoutant avec précaution une à deux gouttes de NH_4OH et passer immédiatement à la filtration (il n'est pas possible de laisser plus longtemps dans le bécher une solution alcaline étant donné que les alcalis extraient du verre de récipient l'acide silicique, ce qui augmente le poids du précipité).

---

* En ajoutant l'ammoniaque, il faut s'assurer que c'est bien la solution qui a une odeur d'ammoniac et non pas la baguette de verre ou les parois du bécher.

Il faut faire la filtration à travers un filtre d'épaisseur moyenne (ruban blanc), de 9 cm de diamètre. Après avoir versé sur le filtre le liquide du précipité, laver par décantation plusieurs fois le précipité avec une solution chaude à 2 % de NH_4NO_3. Transférer ensuite quantitativement le précipité sur le filtre; enlever avec de petits morceaux de filtre sans cendres les particules du précipité collées au bécher et à la baguette.

Continuer le lavage du précipité sur le filtre jusqu'à élimination complète des ions Cl^-, c'est-à-dire jusqu'à ce que la portion des eaux de lavage, acidulée par HNO_3, cesse de donner un trouble avec $AgNO_3$ ou avec $Hg_2(NO_3)_2$. La précipitation, la filtration et le lavage du précipité doivent être terminés en une seule séance.

Sécher le précipité lavé et le transférer (à l'état encore humide) avec son filtre dans un creuset chauffé à poids constant. Sécher ensuite avec précaution le filtre et le carboniser à la petite flamme d'un bec de gaz de manière qu'il ne prenne pas feu. Il faut incinérer ensuite le filtre et, après avoir progressivement intensifié le chauffage, calciner le creuset contenant le précipité jusqu'à poids constant.

Calculs. Après avoir trouvé le poids du précipité, calculer quelle est la teneur de celui-ci en fer. Lors du calcul, il faut partir de la proportion:

$$M_{Fe_2O_3} - 2A_{Fe}$$
$$a - x$$

où a est le poids du précipité obtenu, $M_{Fe_2O_3}$ et A_{Fe} étant respectivement les masses moléculaire et atomique des corps considérés.

On en déduit:

$$x = a \cdot \frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} = a \cdot F$$

où

$$F = \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,6994$$

Tout comme lors du dosage de S dans une solution de H_2SO_4, il faut refaire au moins deux fois ce dosage pour être certain d'avoir obtenu une précision suffisante.

On dose d'une manière analogue le fer dans les divers corps qui le renferment. Par exemple, lors de l'analyse d'un fil de fer, on dissout une prise d'essai* de ce fil de fer (près de 0,1 g) en la chauffant dans 10 à 15 ml d'une solution 2 N de HNO_3. On effectue l'analyse de $Fe(NO_3)_3$, ainsi que cela a été décrit ci-dessus. Lorsqu'on a trouvé la teneur en fer du précipité de Fe_2O_3, on calcule quel est le pourcentage de fer dans la prise d'essai de fil de fer.

* Avant de prélever une prise d'essai de fil de fer, il est indispensable de le nettoyer de rouille avec du papier émeri, après quoi il faut l'essuyer avec un petit morceau de papier-filtre.

§ 42. Dosage de l'aluminium dans les aluns

On peut faire le dosage de Al^{+++} d'une manière analogue à celle du dosage de Fe^{+++}, c'est-à-dire par précipitation de Al^{+++} par l'ammoniaque, suivie d'une transformation de $Al(OH)_3$ en Al_2O_3 par calcination. Toutefois, dans la pratique, cette méthode couramment utilisée est beaucoup plus compliquée qu'il n'y paraît. Premièrement, $Al(OH)_3$ en tant qu'hydroxyde amphotère est notablement soluble dans un excès de NH_4OH. Pour cette raison, la précipitation complète de Al^{+++} exige qu'on règle d'une manière très précise le pH de la solution*. Deuxièmement, il est relativement difficile de filtrer et d'éliminer par lavage les impuretés adsorbées par le précipité. Le précipité pondéral Al_2O_3 que l'on obtient est très hygroscopique, il faut prendre des précautions lors de son refroidissement et de sa pesée. Enfin, outre l'ion Al^{+++}, l'ammoniaque précipite également une série d'autres cations; plusieurs cations (par exemple Co^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, etc.) qui ne sont pas eux-mêmes précipités par l'ammoniaque coprécipitent en même temps que l'hydroxyde d'aluminium, et ils sont tellement retenus par cet hydroxyde que même après la reprécipitation on n'obtient pas un précipité suffisamment pur.

Malgré tous les défauts indiqués, cette méthode était encore récemment la plus employée. Actuellement, on utilise plus couramment la méthode de précipitation de Al^{+++} par un réactif organique (hydroxy-8-quinoléine), ainsi que cela a été indiqué au § 35.

La composition de l'hydroxy-8-quinoléine correspond à la formule:

N
OH

Lors de la précipitation de Al^{+++} par l'hydroxy-8-quinoléine il se produit la réaction:

$$Al^{+++} + 3HC_9H_6NO = \downarrow Al(C_9H_6NO)_3 + 3H^+$$

Le précipité est un complexe interne lors de la formation duquel les atomes d'hydrogène du groupement hydroxyle sont remplacés par un atome d'aluminium dans les trois molécules d'oxyquinoléine; en même temps l'aluminium est fixé par une liaison de coordinence

* Il est indispensable de créer un milieu rigoureusement neutre (pH = 7), ce qui peut être obtenu en procédant à la précipitation en présence de rouge de phénol comme indicateur qui prend une teinte orange pour cette valeur du pH.

avec les atomes d'azote:

O

N ⟶ Al/3

Etant donné que la réaction est accompagnée d'une accumulation d'ions H^+ dans la solution, la précipitation est plus ou moins complète suivant la valeur du pH. Pratiquement, l'intégralité de la précipitation est obtenue avec un pH de 4 à 10 (p. 163). En réalité la précipitation a lieu pour le pH $\approx$ 5, ce qui est obtenu en ajoutant à une solution acide de l'acétate d'ammonium ou de l'acétate de sodium.

Le précipité de l'oxinate d'aluminium, contrairement à $Al(OH)_3$, est un précipité cristallin; on peut facilement le filtrer et le débarrasser des impuretés. Lors de la calcination, il se transforme en Al_2O_3. Il est toutefois plus avantageux de ne pas calciner le précipité mais de le sécher jusqu'à poids constant; dans ce cas $Al(C_9H_6NO)_3$ n'est pas hygroscopique et contient un pourcentage d'aluminium* notablement moindre que Al_2O_3. On comprend que, lorsqu'on termine de cette manière l'analyse, il est indispensable de séparer le précipité à l'aide d'un creuset filtrant en verre fritté (ou à l'aide d'un creuset de Gooch); dans de tels cas, il ne faut pas faire la filtration au moyen d'un filtre en papier.

D'après le § 35, on sait que l'hydroxy-8-quinoléine est un des réactifs organiques les plus importants parmi ceux qui sont utilisés dans l'analyse quantitative. Elle a été proposée pour la première fois, en 1923, par R. Berg pour le dosage du magnésium; plus tard, l'hydroxy-8-quinoléine a été fréquemment utilisée pour le dosage d'une série d'autres éléments.

Mode opératoire. Mettre sur la balance analytique une prise d'essai d'alun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ telle que la quantité de Al contenue dans celle-ci ne dépasse pas 0,05 g. Dissoudre la prise dans 100 à 150 ml d'eau, aciduler *légèrement* la solution par une solution 2 N de H_2SO_4 ou de HCl, ajouter 30 ml de précipitant (d'une solution d'hydroxy-8-quinoléine acidulée par de l'acide acétique**), chauffer jusqu'à entrée en ébullition. Placer ensuite le bécher dans un bain-marie bouillant.

Pour séparer le précipité de $Al(C_9H_6NO)_3$, il faut fixer les ions H^+ (ceux qui sont introduits avec le réactif et ceux qui se sont formés lors de la réaction). A ces fins, ajouter goutte à goutte à la solution

* C'est plus pratique parce que les erreurs de l'expérience auront moins de conséquences sur le résultat définitif du dosage que dans le cas où l'on utiliserait comme précipité pondéral Al_2O_3 (voir § 17).

** On dissout 3 g d'hydroxy-8-quinoléine dans la plus petite quantité d'acide acétique glacial. La solution obtenue est diluée dans de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne 100 ml, on y ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un trouble; on dissout ledit trouble dans quelques gouttes de CH_3COOH.

une solution 2 N de CH_3COONH_4 ou de CH_3COONa jusqu'à apparition d'un trouble qui ne disparaît plus. Pour que le précipité amorphe d'oxinate d'aluminium qui se dépose depuis le début, ait le temps de se transformer en un précipité cristallin, interrompre pour quelques minutes l'addition d'hydroxy-8-quinoléine. On peut ensuite ajouter la quantité restante de cette dernière (50 ml pour une teneur en Al^{+++} égale environ à 0,05 g).

La solution qui se trouve au-dessus du précipité doit être colorée en jaune (ou en jaune-orangé), ce qui témoigne d'un excès d'hydroxy-8-quinoléine. Laisser reposer la solution avec le précipité pendant 10 à 15 mn dans le bain-marie, filtrer ensuite à travers un creuset filtrant en verre fritté, préalablement lavé, et sécher à 130° jusqu'à poids constant. La technique de filtration a été décrite au § 40.

Note. Le filtrat devient parfois trouble, ce qui peut dépendre soit de l'apparition lors du refroidissement d'un excès d'hydroxy-8-quinoléine, soit du dépôt prolongé de $Al(C_9H_6NO)_3$, qui n'a pas eu le temps de se terminer en temps voulu. Pour déterminer la raison de l'apparition de trouble, chauffer la solution. Si le trouble (dû à un excès de réactif) disparaît, on peut ne pas en tenir compte. Dans le cas contraire, il faut laisser séjourner dans le bain-marie pendant encore un certain temps le bécher avec le liquide, et puis filtrer de nouveau la solution à travers le même creuset.

Laver d'abord le précipité d'oxinate à une petite quantité d'eau chaude* et ensuite à l'eau froide. Continuer le lavage jusqu'à ce que le liquide de lavage qui s'écoule du filtre soit absolument incolore.

Sécher le creuset avec le précipité lavé à 130° (mais pas à une température supérieure, sinon il pourrait se produire une décomposition partielle du précipité!) jusqu'à poids constant.

Calculs. Lorsqu'on a trouvé le poids de $Al(C_9H_6NO)_3$, calculer d'après sa formule la teneur en aluminium de ce précipité. Ensuite calculer quel est le pourcentage d'aluminium dans la prise d'essai d'alun prélevée. Comparer le pourcentage trouvé avec la teneur théorique en aluminium de l'alun, calculée d'après la formule $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

§ 43. Dosage du calcium dans le carbonate de calcium

Le composé à analyser ($CaCO_3$) est insoluble dans l'eau. Avant de passer à l'analyse, il est indispensable de dissoudre la prise d'essai prélevée dans un acide, par exemple:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + \uparrow CO_2$$

* La solubilité du précipité dans l'eau chaude est assez considérable. Pour cette raison, on ne peut laver le précipité à l'eau chaude que tant qu'il existe un excès suffisant d'hydroxy-8-quinoléine.

Pour le dosage quantitatif de Ca^{++}, on le précipite sous forme d'oxalate de calcium $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (sel de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$). On obtient la précipitation par une solution de $(NH_4)_2C_2O_4$ qui réagit avec $CaCl_2$:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O = \downarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2NH_4Cl$$

La tendance de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ à se déposer sous forme d'un précipité microcristallin, capable de traverser le filtre, est une propriété qui complique beaucoup le travail. Pour cette raison, il est ici particulièrement important de respecter la condition principale de formation des précipités à gros cristaux: organiser la précipitation à partir d'une solution faiblement sursaturée. Ce but est obtenu lors de la précipitation de CaC_2O_4 dans une solution acide (§ 25) et non dans une solution neutre.

Examinons plus en détail les phénomènes qui se produisent alors. L'acide oxalique est dissocié d'après les équations:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^- \text{ (premier degré de dissociation)}$$

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{--} \text{ (deuxième degré de dissociation)}$$

Les constantes de dissociation sont respectivement égales à:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5,9 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [C_2O_4^{--}]}{[HC_2O_4^-]} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

Les ions $C_2O_4^{--}$ nécessaires apparaissent à la suite du deuxième degré de dissociation. Cette dissociation, ainsi que le montre la constante de dissociation correspondante (K_2), est relativement faible. On en déduit que, si l'on acidule la solution, la plupart des ions $C_2O_4^{--}$ (introduits dans la solution avec $(NH_4)_2C_2O_4$) seront fixés par des anions $HC_2O_4^-$ et seront ultérieurement transformés en $H_2C_2O_4$ libre:

$$C_2O_4^{--} + H^+ = HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- + H^+ = H_2C_2O_4$$

La concentration en ions $C_2O_4^{--}$ diminuera par conséquent, et elle diminuera d'autant plus qu'on aura introduit plus d'ions H^+ dans la solution. En cas d'acidulation suffisamment forte de la solution, la concentration en $C_2O_4^{--}$ diminuera tellement que le produit de solubilité de CaC_2O_4 égal à:

$$Kps_{CaC_2O_4} = [Ca^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}] = 2,6 \cdot 10^{-9}$$

ne sera plus atteint, et le précipité ne se déposera pas.

Si, toutefois, on ajoute goutte à goutte NH_4OH à cette solution, fortement acide, la concentration en ions H^+ sera progressivement diminuée, et la concentration en ions $C_2O_4^{--}$ augmentera.

Finalement, le produit des concentrations $[Ca^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$ dépassera la valeur de Kps du précipité, et ce dernier commencera à se déposer. Etant donné qu'on ajoute l'ammoniaque goutte à goutte, la concentration en ions $C_2O_4^{--}$ dans la solution augmente très lentement et par degrés. Par conséquent, la précipitation se produit tout le temps dans une solution très faiblement sursaturée par rapport à CaC_2O_4, et les cristaux de CaC_2O_4 peuvent augmenter d'une manière suffisante.

Au fur et à mesure de l'abaissement de la concentration en ions H^+, la précipitation des ions Ca^{++} deviendra de plus en plus complète.

Le calcul (p. 97) montre que la précipitation devient pratiquement complète à $pH \geqslant 3{,}3$.

L'addition ultérieure de NH_4OH ne sert à rien. Le moment où le pH de la solution devient égal à 4 peut être décelé en faisant la précipitation en présence de méthylorange comme indicateur qui vire du rose au jaune à cette valeur du pH.

Le précipité de CaC_2O_4 est assez facilement soluble dans l'eau; si on le lavait à l'eau pure, on risquerait d'en perdre une notable partie. Pour cette raison, il est indispensable d'introduire des ions $C_2O_4^{--}$ qui abaissent la solubilité du précipité dans le liquide de lavage.

En éliminant les ions Cl^- par lavage, on évite une perte due à la calcination du précipité, par suite de la formation de $CaCl_2$ volatil.

Dans le dosage considéré, on obtient, comme précipité pondéral, de l'oxyde de calcium CaO formé à partir de $CaC_2O_4\cdot H_2O$ entre 900 et 1200°; la réaction se déroule d'après l'équation:

$$CaC_2O_4\cdot H_2O \rightleftarrows CaO + \uparrow CO_2 + \uparrow CO + \uparrow H_2O$$

Le défaut de CaO en tant que précipité pondéral est son caractère hygroscopique et sa propriété d'absorber CO_2 de l'air, ce qui exige de prendre des précautions lors de sa pesée. En outre, le pourcentage de Ca dans CaO (et par conséquent le coefficient d'analyse) est assez élevé, ce qui est également désavantageux (p. 146). A cause de ces inconvénients, on préfère parfois transformer $CaC_2O_4\cdot H_2O$ en $CaCO_3$ par calcination à environ 500° ou par traitement par une solution de H_2SO_4, suivi d'une élimination de l'excès d'acide par évaporation (que l'on fait avec précaution) et suivi enfin d'une calcination du résidu sec.

Mode opératoire. Dans un bécher (de 300 ml) avec déversoir prendre une prise d'essai de $CaCO_3$ chimiquement pur de manière que la quantité de Ca contenue dans celle-ci soit de l'ordre de 0,1 g. Ajouter dans ce bécher de 5 à 10 ml d'eau distillée et, après l'avoir recouvert par un verre de montre (afin de retenir les gouttelettes

de liquide emportées par les gaz qui se dégagent lors de la dissolution), verser avec précaution et goutte à goutte HCl (1 : 1) le long des parois en soulevant à peine le verre de montre. Après addition de chaque goutte, mélanger pendant quelque temps par un mouvement circulaire régulier le contenu du bécher.

Quand tout le précipité sera dissous, faire passer par lavage les gouttelettes de liquide attachées au verre de montre dans le bécher à l'aide d'un jet d'eau d'une pissette. Diluer la solution avec de l'eau jusqu'à environ un volume de 100 ml et ajouter à cette solution encore 5 ml de solution de HCl (1 : 1), 35 ml d'une solution 0,5 N de $(NH_4)_2C_2O_4$ et 1 à 3 gouttes de méthylorange comme indicateur. Chauffer le contenu du bécher jusqu'à 70-80° et y ajouter lentement, goutte à goutte (1 à 2 gouttes par seconde) et, sans cesser de mélanger, une solution à 5 % de NH_4OH. Continuer cette addition jusqu'à disparition de la coloration rose de la solution*, laisser ensuite le précipité se déposer entièrement (le mieux est de le laisser reposer jusqu'au jour suivant).

Décanter le liquide incolore à travers un filtre épais (ruban bleu), de 7 cm de diamètre, ensuite laver par décantation le précipité trois fois. Utiliser à titre de liquide de lavage une solution 0,5 N de $(NH_4)_2C_2O_4$, diluée 5 à 6 fois dans de l'eau. Une fois la décantation terminée, transférer quantitativement le précipité sur le filtre et le laver jusqu'à élimination pratiquement totale des ions Cl^- (c'est-à-dire jusqu'à ce que ~5 ml de liquide s'écoulant du filtre, acidulé par une solution 2 N de HNO_3 afin d'éviter la formation d'un précipité de $Ag_2C_2O_4$, cessent de donner un trouble avec une solution** de $AgNO_3$). Sécher le précipité lavé dans une étuve.

Utiliser le temps consacré au séchage pour préparer un creuset. Afin d'éviter l'absorption de vapeur d'eau ou de CO_2 de l'air par le précipité de CaO calciné, il est indispensable soit de peser très vite CaO en plaçant à l'avance sur la balance la quantité nécessaire de petits poids et le cavalier (en cas de pesées répétées), soit de peser le creuset dans un vase à tarer hermétiquement fermé. Dans ce dernier cas, il faut évidemment peser également le creuset vide dans le même vase à tarer lors de l'obtention d'un poids constant pour ce creuset***.

---

* Au cours de cette opération, la solution jaunit, mais vu sur le fond du précipité blanc, le jaunissement est en général pris pour une décoloration de la solution colorée en rose.

** Lors de cet essai, on peut admettre une faible opalescence de la solution.

*** Lors de la pesée du creuset dans un vase à tarer, il faut éviter de chauffer l'air contenu dans le vase (autrement le poids du vase à tarer changera). Pour cette raison, en plaçant le vase à tarer sur la balance, il ne faut le toucher qu'avec les extrémités des doigts, et cela pendant un temps très bref. Le mieux est de le prendre avec des pinces à creusets aux bouts desquels on a enfilé de petits morceaux de tube en caoutchouc.

Transférer dans le creuset le précipité séché avec son filtre et, après avoir placé le creuset sur un trépied (fixé sur un triangle), carboniser le filtre à la petite flamme d'un brûleur. Ensuite calciner *avec précaution* pendant un certain temps le creuset avec son précipité en augmentant très lentement la température afin d'éviter la dispersion du précipité par suite d'un dégagement trop brutal de gaz (CO_2 et CO) et de vapeur d'eau.

Il faut ensuite intensifier le chauffage. Après combustion du charbon, transférer le creuset avec son précipité dans un four à moufle (ou dans un four à creuset) et les calciner ensemble pendant une heure environ. Refroidir ensuite le creuset et le précipité dans un dessiccateur et peser, ainsi que cela a été indiqué ci-dessus.

Continuer les calcinations répétées (pendant une demi-heure) jusqu'à obtenir un poids constant; ceci ne s'obtient pas tout de suite étant donné que l'oxalate de calcium est l'un des précipités le plus difficilement décomposables.

Calculs. Trouver par le procédé habituel, c'est-à-dire d'après le poids et la formule chimique du précipité (CaO), la quantité de Ca contenue dans la prise d'essai de $CaCO_3$ et le pourcentage de Ca en $CaCO_3$. Comparer le résultat obtenu avec la teneur théorique en Ca d'un composé correspondant à la formule de $CaCO_3$.

§ 44. Dosage du dioxyde de carbone dans le carbonate de calcium

On dose la teneur en CO_2 des carbonates par la méthode de distillation en traitant une prise d'essai du corps dans un appareil spécial par HCl dilué.

Dans le cas de $CaCO_3$, la réaction se produit d'après l'équation:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Lors du dosage gravimétrique, on juge de la quantité de CO_2 dégagé d'après: a) la perte en poids de l'appareil contenant la prise d'essai de la substance étudiée (méthode indirecte); b) l'augmentation de poids de l'absorbant (par exemple, de la chaux sodée) par suite de l'absorption de CO_2 (méthode directe). Vu que les méthodes indirectes de dosage des composants volatils ont déjà été examinées dans les exemples de dosage de l'eau de cristallisation et de l'eau hygroscopique, ici, on décrira seulement la méthode directe.

Par cette méthode, on traite la prise d'essai de carbonate par de l'acide chlorhydrique dans une fiole conique (fig. 28, *1*); dans le col de cette fiole on a installé à travers un bouchon une ampoule à robinet (*2*) munie d'un long tube dont l'extrémité a été recourbée vers le haut (afin d'éviter le passage de CO_2 dégagé dans le tube); on a fixé également un réfrigérant à reflux (*3*) dans lequel se condense la majeure

partie de vapeur d'eau lors de l'ébullition du contenu de la fiole. L'ouverture supérieure de l'ampoule à robinet est refermée par un bouchon où l'on a placé un tube d'absorption (*4*) contenant de la chaux sodée ou de l'ascarite* afin de retenir CO_2 de l'air lorsque

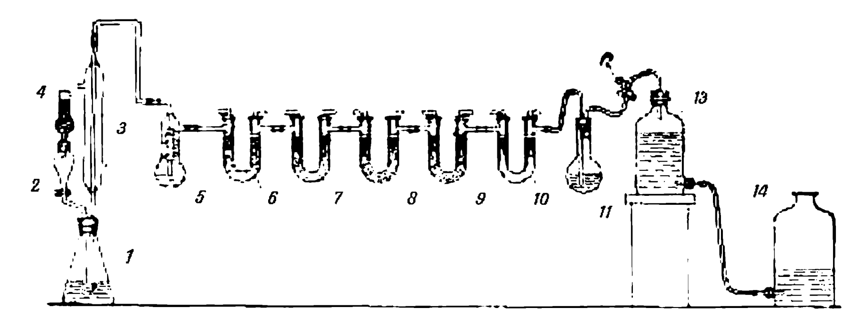


Fig. 28. Appareil pour le dosage de CO_2:
1 — fiole conique; *2* — ampoule à robinet; *3* — réfrigérant à reflux; *4* — tube d'absorption à chlorure de calcium; *5*, *11* — flacons laveurs; *6*, *7*, *8*, *9*, *10* — tubes en U; *12* — vis de serrage; *13*, *14* — bouteilles de l'aspirateur

celui-ci sera aspiré à travers l'appareil. L'extrémité supérieure du réfrigérant à reflux est réunie avec un système d'appareils d'absorption constitués par un flacon laveur (*5*) contenant de H_2SO_4 concentré qui absorbe la majeure partie de vapeur d'eau sortant du réfrigérant; par un tube en U (*6*) qui contient des morceaux de pierre ponce imprégnée par du sulfate de cuivre anhydre**, qui sert à l'absorption de HCl (ou de H_2S dans le cas où c'est ce gaz qui se dégage); par un tube en U (*7*) contenant du chlorure de calcium granuleux*** afin de retenir les dernières traces de vapeur d'eau; par des tubes

* L'ascarite est un mélange d'amiante et de NaOH. On l'obtient par imprégnation des fibres d'amiante par une solution très concentrée de NaOH, suivie d'un séchage à 150-180°. L'ascarite doit être broyée jusqu'à ce qu'elle atteigne environ les dimensions d'un grain de blé. On place dans le tube d'absorption (*4*) l'ascarite (ou la chaux sodée) entre deux couches de coton.

** On prépare le réactif par imprégnation de petits morceaux de pierre ponce (broyée jusqu'à dimension d'un grain de blé) par une solution saturée de $CuSO_4$, suivie d'un séchage à 150-180°. Le réactif doit être conservé dans un récipient étanche.

*** Le chlorure de calcium commercial contient en général de la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ en tant qu'impureté. Etant donné que la chaux éteinte est capable d'absorber CO_2, sa présence est indésirable. Pour cette raison, on fait passer le dioxyde de carbone à travers les tubes (après leur chargement par le chlorure de calcium afin de transformer $Ca(OH)_2$ en $CaCO_3$. On élimine ensuite un excès de CO_2 par un courant d'air sec. Au lieu du chlorure de calcium, on utilise également pour l'absorption de vapeur d'eau d'autres absorbants, par exemple l'anhydride phosphorique P_2O_5, le perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)_2$ anhydre ou l'hydrate de magnésium $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, etc.

en U (*8* et *9*) servant à absorber CO_2. Chacun des tubes en U est rempli à $^2/_3$ par de la chaux sodée ou de l'ascarite et à $^1/_3$ par du chlorure de calcium granuleux. On utilise ce dernier pour retenir les vapeurs d'eau formées lors de l'absorption de CO_2:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

L'emploi de deux tubes *8* et *9* garantit l'absorption complète de CO_2. En outre, si le deuxième de ces tubes augmente notablement de poids lors du dosage, cela montre que le premier tube absorbe mal et que l'absorbant qui s'y trouve doit être changé. Le tube *10* contient également du chlorure de calcium et de la chaux sodée. Il sert à protéger les tubes d'absorption des vapeurs d'eau et de CO_2 de l'air. Un petit flacon laveur (*11*) contient de l'eau et est relié à un aspirateur composé de deux bouteilles (*13* et *14*) contenant de l'eau. L'aspirateur est destiné au pompage de l'air et de CO_2 (formé lors de la réaction) à travers tout le système des appareils d'absorption. On règle la vitesse de l'aspiration à l'aide d'une vis de serrage (*12*). Ce système d'appareils d'absorption est suspendu à l'aide de fil de fer à une barre horizontale en fer, fixée sur l'anneau d'un support.

Avant de faire le dosage, il est indispensable de vérifier si l'appareil est bien étanche. A ces fins, après avoir hermétiquement refermé par un bouchon en caoutchouc l'ouverture supérieure du tube (*4*), on ouvre légèrement la vis de serrage (*12*) de manière qu'il passe 2 à 3 bulles d'air par seconde à travers le flacon laveur (*11*). Si l'appareil est bien étanche, le passage de ces bulles doit rapidement cesser.

Mode opératoire. Après avoir préparé l'appareil ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, prendre sur un verre de montre une prise d'essai (environ 1 g) de $CaCO_3$ chimiquement pur (ou sous forme de calcite) et le transférer quantitativement dans la fiole (*1*). Ajouter dans la fiole autant d'eau qu'il sera nécessaire pour que le tube recourbé (vers le haut) de l'ampoule à robinet en soit recouvert, après quoi réunir la fiole à l'appareil.

Fermer ensuite les robinets des tubes d'absorption (*8* et *9*) et désaccoupler ces derniers du circuit. Ayant directement relié les tubes *7* et *10*, envoyer l'air (qui est débarrassé de CO_2 après passage à travers le tube *4* contenant la chaux sodée ou l'ascarite) à travers tout l'appareil à l'aide d'un aspirateur. Cette aspiration a pour but d'éliminer CO_2 de l'appareil, elle doit se produire assez lentement* et se prolonger pendant 15 à 20 mn. Utiliser ce temps libre pour peser sur une balance analytique les tubes d'absorption (*8* et *9*). Avant de faire la pesée, essuyer soigneusement ces tubes avec une serviette sèche et ouvrir pour un instant leurs robinets (afin d'égaliser la pres-

---

* Il ne doit pas passer plus de 3 à 4 bulles par seconde à travers le flacon laveur (*11*).

sion). Après avoir cessé l'aspiration de l'air, remettre en circuit les tubes d'absorption (*8* et *9*) qui viennent d'être pesés; le coude du tube contenant la chaux sodée (ou l'ascarite) doit être dirigé vers la fiole (ne pas oublier d'ouvrir les robinets des tubes d'absorption!).

Enlever ensuite de l'ampoule à robinet (*2*) le tube d'absorption à chlorure de calcium (*4*) et verser dans l'ampoule 50 ml d'une solution diluée (1 : 1) de HCl. Après avoir replacé dans l'ampoule à robinet le tube (*4*), verser très lentement (goutte à goutte) l'acide de l'ampoule dans la fiole. Au cours de cette opération, le dégagement de CO_2 se produit tout de suite. *Régler la vitesse de l'addition de HCl de manière qu'il ne passe pas plus de 3 à 4 bulles de gaz par seconde à travers les flacons laveurs* (*5* et *11*) sinon CO_2 n'aura pas le temps d'être absorbé.

Quand tout l'acide aura été additionné et quand le dégagement de CO_2 diminuera, introduire l'eau dans le réfrigérant à reflux (*3*). Commencer à chauffer très doucement le contenu de la fiole en réglant le chauffage suivant la vitesse de passage des bulles de gaz à travers les tubes en U. Finalement, amener à ébullition le liquide contenu dans la fiole et, à l'aide de l'aspirateur, envoyer lentement, pendant 20 mn, à travers la solution un jet d'air très faible (2 à 3 bulles par seconde) débarrassé de CO_2. Peser ensuite derechef les tubes d'absorption *8* et *9* en les laissant préalablement reposer pendant 20 mn auprès de la balance* et en agissant comme lors de la pesée précédente.

Si le fonctionnement de l'appareil est correct, le deuxième tube n'augmente presque pas de poids.

Calculs. En additionnant les poids supplémentaires des deux tubes, nous obtenons le poids de CO_2 dégagé et nous calculons quelle est la teneur p. cent en CO_2 de la prise d'essai. Si on a utilisé $CaCO_3$ chimiquement pur pour réaliser l'analyse, comparer le résultat obtenu avec celui calculé d'après la formule et calculer le pourcentage d'erreur.

§ 45. Dosage du magnésium dans le sulfate de magnésium

Lors du dosage quantitatif, on précipite le magnésium soit sous forme de phosphate double de magnésium et d'ammonium $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, soit sous forme d'oxinate de magnésium $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$. Nous examinons ici uniquement la première méthode. D'après cette méthode, les ions PO_4^{---} nécessaires pour la précipitation de Mg^{++} sont pénétrés dans la solution avec Na_2HPO_4, tandis que les ions NH_4^+ sont introduits avec NH_4OH. Par conséquent, la réaction peut être représentée par l'équation:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = \downarrow MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

* Les tubes s'échauffent notablement lors de l'absorption de CO_2.

Lors de la calcination, le précipité perd de l'ammoniac et de l'eau et se transforme en pyrophosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$ qui est le précipité pondéral:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + \uparrow 2NH_3 + \uparrow H_2O$$

Comme on le sait, l'ammoniaque est partiellement dissociée d'après l'équation:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

La constante de dissociation de NH_4OH n'est pas grande, elle est précisément égale à:

$$K = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}79\cdot10^{-5} \quad (1)$$

Toutefois, la concentration en ions OH^-, créée par l'ammoniaque, est tout de même suffisante pour que le produit ionique $[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$ soit supérieur à la valeur de $Kps_{Mg(OH)_2}$ égale à $5\cdot10^{-12}$ (à 25°). On en déduit qu'outre le composé ($MgNH_4PO_4$) qui est nécessaire, il peut également se former un précipité de $Mg(OH)_2$, ce qui rendrait le résultat de l'analyse inexact. Pour que cela ne se produise pas, on fait la précipitation en présence de NH_4Cl qui en tant que sel comportant un ion commun s'oppose fortement à la dissociation de NH_4OH. En effet, d'après l'équation (1) on voit que (la valeur de K étant constante) une forte augmentation de concentration en ions NH_4^+ due à la présence de NH_4Cl et par conséquent une forte augmentation du numérateur de la fraction entraîne une augmentation correspondante du dénominateur de la fraction, c'est-à-dire une augmentation de concentration en molécules non dissociées de NH_4OH. Autrement dit, les ions NH_4^+ du sel se combineront aux ions OH^- de l'ammoniaque, et la concentration de ces derniers s'abaissera tellement que le produit ionique $[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$ deviendra inférieur à la valeur de $Kps_{Mg(OH)_2}$; par conséquent, le précipité de l'hydroxyde de magnésium ne se déposera pas.

Il faut toutefois éviter un grand excès de NH_4Cl; vu que cet excès est favorable à la formation d'un sel double $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$. Ce fait n'est pas désirable parce que, lors de la calcination de ce sel double, il se forme non seulement de $Mg_2P_2O_7$ mais également de P_2O_5*.

---

* Lors de la calcination, $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ se transforme tout d'abord en métaphosphate de magnésium:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + \uparrow 4NH_3 + \uparrow 2H_2O$$

En cas de calcination ultérieure, ce métaphosphate de magnésium formera un pyrophosphate de magnésium et un anhydride phosphorique:

$$2Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5$$

Pour obtenir un bon précipité cristallin de $MgNH_4PO_4$, on procède à la précipitation dans une solution d'acide chlorhydrique contenant Na_2HPO_4 et NH_4Cl (en ajoutant lentement une solution ammoniacale diluée). Au cours de cette opération, on neutralise tout d'abord HCl, et il commence à se former un précipité de $MgNH_4PO_4$. Divers auteurs recommandent de faire la précipitation à des températures différentes. Ci-dessous, on décrira la méthode de Tananaïev d'après laquelle la précipitation doit être faite entre 40 et 45°.

Le précipité de $MgNH_4PO_4$ est notablement soluble dans l'eau. Ainsi, à partir de l'équation:

$$[Mg^{++}]\cdot[NH_4^+]\cdot[PO_4^{---}]=2,5\cdot10^{-13}$$

nous trouvons que:

$$[Mg^{++}]=[NH_4^+]=[PO_4^{---}]=\sqrt[3]{2,5\cdot10^{-13}}=6,3\cdot10^{-5}\,M$$

Par conséquent, un litre de solution contient $6,3\cdot10^{-5}\cdot137=$ $=0,0086$ g de $MgNH_4PO_4$ sous forme d'ions.

En réalité, cette assez grande solubilité est encore augmentée par suite de l'hydrolyse avancée de $MgNH_4PO_4$ qui se produit avec formation d'un sel acide plus soluble:

$$MgNH_4PO_4+H_2O \rightleftarrows MgHPO_4+NH_4OH$$

Le calcul suivant montre à quel point est poussée l'hydrolyse de $MgNH_4PO_4$. Comme on le sait, l'acide phosphorique a trois degrés de dissociation, les constantes de dissociation étant respectivement égales à:

$$K_1=\frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}=7,5\cdot10^{-3}$$

$$K_2=\frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]}=6,2\cdot10^{-8}$$

$$K_3=\frac{[H^+]\cdot[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]}=2,2\cdot10^{-13}$$

Supposons que le pH de la solution est égal à 7, c'est-à-dire que $[H^+]=$ $=10^{-7}$ ion-g/l. Dans ce cas, nous obtenons d'après l'équation pour K_3:

$$\frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]}=\frac{K_3}{[H^+]}=\frac{2,2\cdot10^{-13}}{10^{-7}}=2,2\cdot10^{-6}$$

Le résultat trouvé montre que même dans un milieu rigoureusement neutre la concentration en ions PO_4^{---} ne représente que 0,000002 de la concentration en ions HPO_4^{--}, c'est-à-dire qu'elle est environ 500 000 fois plus faible. D'après l'équation pour K_2, on peut facilement trouver (faites-le!) que près de la moitié des ions HPO_4^{--} formés se transforment en ions $H_2PO_4^-$:

$$HPO_4^{--}+H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^-+OH^- \text{ (deuxième degré d'hydrolyse)}$$

En faisant le même calcul pour un pH 12, nous verrons que la concentration en ions PO_4^{---} sera non pas 500 000 fois mais rien que 5 fois plus faible que la concentration en ions HPO_4^{--}

Le calcul cité montre que, même dans un milieu neutre, presque tout $MgNH_4PO_4$ est transformé par suite de l'hydrolyse en $MgHPO_4$ et en $Mg(H_2PO_4)_2$, ce qui devrait augmenter notablement la solubilité. D'un autre côté, d'après le même calcul, on voit que le phénomène d'hydrolyse est fortement contrarié lors de l'augmentation du pH de la solution. Par conséquent, quand la précipitation est terminée, on ajoute à la solution un excès d'ammoniaque qui agit non seulement par ses ions OH^-, mais également par ses ions communs NH_4^+. On procède au lavage de $MgNH_4PO_4$ non pas par de l'eau pure mais par une solution diluée de NH_4OH toujours dans le but de combattre l'hydrolyse et d'abaisser la solubilité.

Quand on précipite $MgNH_4PO_4$, il faut tenir compte de sa tendance à former des solutions sursaturées. Pour cette raison, on ne peut filtrer ce précipité que 2 à 3 heures après la fin de la précipitation.

La calcination du précipité de $MgNH_4PO_4$ présente des difficultés notables. La cause réside dans ce fait que $MgNH_4PO_4$ est un corps assez fusible. En se fondant, ce sel enveloppe les particules non brûlées de charbon et, par là, il empêche l'accès d'air. Pour cette raison, la combustion complète du charbon devient impossible. Pour éviter ce phénomène, il faut procéder à l'incinération du filtre à la température la plus basse possible. La combustion du charbon est obtenue plus facilement si on enlève préalablement du filtre la majeure partie du précipité, ainsi qu'on le fait lors du dosage des ions Cl^- sous forme de AgCl. Au lieu de cela, une fois qu'on a obtenu un précipité sombre à cause des particules non brûlées de charbon, on peut également traiter ce précipité par quelques gouttes de HNO_3. L'excès d'acide nitrique est éliminé par évaporation faite avec précaution; on calcine ensuite le précipité. Il faut tenir compte de ce que ces deux méthodes doivent être exécutées *très soigneusement et avec beaucoup de précautions*. Si on effectue ces opérations sans y faire attention, il peut se produire de grandes pertes.

Mode opératoire. Placer dans un bécher (d'une capacité de 200 à 300 ml) une prise d'essai précise, d'environ 0,7 à 0,9 g, de sulfate de magnésium $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ cristallisé et la dissoudre dans 50 à 60 ml d'eau. Après avoir acidulé la solution par 5 ml de solution 2 N de HCl, ajouter* 15 à 20 ml de solution à 7 % de Na_2HPO_4 (préalablement filtrée) et 10 ml de solution 2 N de NH_4Cl. Ayant chauffé la solution jusqu'à 40 à 45°, ajouter rapidement, goutte à goutte, une solution à 2,5 % d'ammoniaque** en mélangeant tout le temps le liquide à l'aide d'une baguette de verre. Quand le précipité qui se

* Si le précipité se dépose lors du mélange des solutions, il est indispensable de le dissoudre par addition d'une solution 2 N d'acide chlorhydrique.

** Le plus pratique est de le faire à l'aide d'une burette ou d'une ampoule à robinet.

forme commence à disparaître avec une certaine lenteur lors de l'agitation, diminuer l'addition d'ammoniaque jusqu'à environ 4 à 5 gouttes par minute. Continuer à ajouter l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution commence à dégager l'odeur d'ammoniac. Pendant cette opération, mélanger énergiquement, sans arrêt, le contenu du bécher sans toucher avec la baguette le fond et les parois (au point de contact le précipité adhère fortement au verre).

Lorsque la solution sera complètement refroidie, y ajouter (pour combattre l'hydrolyse et diminuer la solubilité de $MgNH_4PO_4$) encore 25 à 30 ml de solution à 10 % d'ammoniaque, et laisser reposer la solution étudiée pendant 2 à 4 heures. Filtrer ensuite à travers un filtre d'épaisseur moyenne (ruban blanc), de 9 cm de diamètre. Après que tout le liquide se sera écoulé du précipité, laver celui-ci par decantation trois fois. Porter quantitativement le précipité sur un filtre en essuyant ses particules adhérées au verre à l'aide d'une baguette de verre munie à l'extrémité d'un caoutchouc, et laver. Utiliser en qualité de liquide de lavage une solution à 2,5 % d'ammoniaque dans laquelle le précipité est moins soluble que dans l'eau pure (voir ci-dessus). On peut terminer le lavage quand la prise d'essai de l'eau de lavage, acidulée* par HNO_3, cessera d'être troublée lors de l'addition de $AgNO_3$ ou de $Hg_2(NO_3)_2$ (lorsqu'on a obtenu l'élimination totale des ions Cl^-, on peut être certain qu'on a éliminé aussi d'autres corps étrangers, par exemple Na_2HPO_4).

Une fois le lavage terminé, on remplit le filtre d'un mélange de 4 ml de solution à 33 % de NH_4NO_3 et de 1 ml de solution à 1 % de NH_4OH, ceci afin de faciliter ultérieurement l'incinération du filtre. Quand le liquide s'écoulera complètement, placer l'entonnoir avec le filtre dans une étuve et les sécher soigneusement à 100°. Réduire ensuite le filtre en cendres en l'isolant du précipité et en agissant ainsi que cela a été décrit lors du dosage de Cl^- (p. 188). Rappelons que *l'incinération du filtre doit être faite avec beaucoup de précautions et à la température la plus basse possible*, sinon le précipité resté sur le filtre fondrait, ce qui rendrait impossible la combustion complète du charbon.

Après l'incinération du filtre, porter quantitativement le précipité recueilli dans un creuset et procéder à sa calcination. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, le précipité perd de l'eau et de l'ammoniac et se transforme en pyrophosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$. Il faut rendre le dégagement des gaz le plus lent possible afin de ne pas disperser le précipité; on l'obtient en chauffant le creuset avec beaucoup de précautions au début de la calcination. Quand le dégagement de l'ammoniac cesse, il faut intensifier le chauffage. Après une demi-heure

---

* Sans être acidulé par HNO_3, le précipité de AgCl ne peut se déposer dans une solution ammoniacale parce qu'il est soluble dans l'ammoniaque.

de chauffage à une flamme intense du brûleur, mettre le creuset avec le précipité dans un four à mouffle et calciner le précipité jusqu'à poids constant.

Note. Ainsi qu'on l'a déjà mentionné (p. 143), on peut ne pas enlever le précipité du filtre lors de la calcination. Dans ce cas, si le précipité prend une coloration sombre, plus ou moins intense (due à la présence de particules de charbon non brûlées), il faut traiter le précipité dans un creuset par quelques gouttes de HNO_3 concentré. On élimine un excès de HNO_3 par évaporation *dans un bain-marie jusqu'à siccité* (il est impossible d'évaporer sur toile métallique étant donné que dans ce cas de grandes pertes sont inévitables !). Quand le précipité est absolument sec, on passe à sa calcination; il est également indispensable de commencer celle-ci avec *beaucoup de précautions* en plaçant le creuset très haut au-dessus de la flamme. On intensifie progressivement le chauffage, sans quoi le dioxyde d'azote NO_2 qui se dégage lors de la réaction, provoquerait une dispersion du précipité.

On peut agir de même dans les cas où la calcination du précipité a été faite séparément de celle du filtre, mais on a obtenu un précipité d'une couleur sombre très intense (on peut négliger une coloration faible étant donné qu'elle n'influe presque pas sur les résultats de l'analyse).

Calculs. Lors du calcul des résultats de l'analyse, on part de la proportion :

$$Mg_2P_2O_7 - 2Mg$$

$$a - x$$

$$x = a \cdot \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = a \cdot 0{,}2183 \text{ g de Mg}$$

où a est le poids du précipité de $Mg_2P_2O_7$, exprimé en grammes.

D'après la quantité calculée, on trouve la teneur p. cent en magnésium de la prise d'essai. Si l'on a pris pour l'analyse du sulfate de magnésium chimiquement pur, le degré de précision du résultat est vérifié d'après la formule $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. En cas de différences sensibles, il est indispensable de faire des dosages répétés.

§ 46. Dosage de l'ion phosphate dans le phosphate de sodium

On dose la teneur en ion phosphate des sels solubles de l'acide phosphorique, par exemple de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, etc., par une méthode tout à fait analogue à celle qui a été examinée au paragraphe précédent. La différence consiste seulement en ce qu'au lieu du phosphate de sodium on utilise à titre de réactif ce qu'on appelle *mélange magnésien**.

* C'est-à-dire un mélange de $MgCl_2$, NH_4Cl et HCl, préparé d'une manière déterminée: on dissout dans de l'eau 55 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 105 g de NH_4Cl, et on dilue ensuite la solution obtenue par de l'eau acidulée par HCl jusqu'à ce que le volume total atteigne un litre.

Mode opératoire. Dissoudre une prise d'essai exactement pesée, d'environ 0,8 g, de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ dans 50 à 60 ml d'eau, ajouter à la solution 5 ml d'une solution 2 N de NH_4Cl et 15 ml de mélange magnésien. Passer ensuite à la précipitation de $MgNH_4PO_4$ par de l'ammoniaque, qui (comme les opérations suivantes) est faite exactement de la même manière que lors du dosage du magnésium (voir § 45). L'unique différence consiste en ce qu'il ne faut pas (afin d'éviter la formation d'un précipité de $Mg(OH)_2$) ajouter d'un seul coup la solution à 10% d'ammoniaque à la fin de la précipitation; il convient de l'ajouter par petites portions et en mélangeant toujours la solution.

Calculs. La teneur en ion phosphate est le plus souvent calculée en pourcentage de P_2O_5. Il est évident qu'une molécule-gramme de $Mg_2P_2O_7$ (c'est-à-dire 222,6 g) correspond à une molécule-gramme (c'est-à-dire 142,0 g) de P_2O_5. A partir de cela, trouver la quantité de P_2O_5 dans le précipité de $Mg_2P_2O_7$ obtenu lors de l'analyse; calculer ensuite le résultat en pourcentage de la prise d'essai de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Etant donné que ce sel s'effleurit rapidement à l'air, des dosages répétés sont nécessaires pour pouvoir juger de la précision de l'analyse.

§ 47. Dosage du calcium et du magnésium lorsqu'ils sont tous les deux présents dans la solution

On précipite l'ion Mg^{++} lorsqu'on le dose quantitativement sous forme de $MgNH_4PO_4$ en milieu ammoniacal. Dans ces conditions, l'ion Ca^{++} forme également un sel, $Ca_3(PO_4)_2$, difficilement soluble. Pour cette raison, si les cations Ca^{++} et Mg^{++} sont tous les deux présents dans la solution étudiée (ceci se produit souvent lors de l'analyse de différents corps naturels ou de produits industriels), il est indispensable de commencer l'analyse par précipitation de Ca^{++} sous forme d'oxalate, qui se sépare de cette manière de Mg^{++}, ce n'est qu'après qu'il est possible de passer au dosage de Mg^{++}.

La séparation de Ca^{++} de Mg^{++} est faite par action d'un excès de $(NH_4)_2C_2O_4$ qui, en précipitant totalement l'ion Ca^{++}, ne précipite pas l'ion Mg^{++} qui forme un complexe avec les ions $C_2O_4^{--}$.

Toutefois, en réalité, par suite de la coprécipitation et, en particulier, de la précipitation ultérieure (p. 129), des quantités notables de magnésium provenant de la solution sont entraînées dans le précipité. Pour cette raison, la teneur en magnésium et la teneur en calcium, trouvées lors de l'analyse, sont respectivement inférieure et supérieure à la teneur réelle. Afin d'éviter ces erreurs, on est obligé de recourir à la reprécipitation de CaC_2O_4 (p. 129). Pour les mêmes raisons, on procède à la première précipitation de Ca^{++} dans une solution suffisamment diluée.

Après la séparation du précipité, tout l'ion Mg^{++} qui a été présent dans la solution à analyser, se retrouve dans les filtrats, ainsi que dans l'eau de lavage, après les deux précipitations de Ca^{++}. Il est impossible de procéder directement à la précipitation dans une solution si fortement diluée. Le fait que, lors de la précipitation de Ca^{++}, on introduit dans la solution beaucoup de sels d'ammonium est également gênant. Un grand excès de sels d'ammonium favorise la formation d'un précipité dont la composition répond à $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ et non à $MgNH_4PO_4$, ce qui peut provoquer une erreur d'analyse (p. 203).

Afin d'éviter cette erreur, on est obligé soit à éliminer les sels d'ammonium par évaporation et calcination, soit à recourir à la reprécipitation de $MgNH_4PO_4$, ce qui est plus simple.

Mode opératoire. Dosage de Ca^{++}. Ajouter à la solution à analyser, ne contenant pas plus de 0,1 g de Ca^{++} et de 0,07 g de Mg^{++}, 5 ml de solution diluée (1 : 1) de HCl et 50 ml de solution 0,5 N de $(NH_4)_2C_2O_4$; diluer la solution obtenue par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne approximativement un volume de 200 ml. Après avoir ajouté 3 à 5 gouttes de méthylorange comme indicateur, chauffer la solution jusqu'à 70-80° et précipiter Ca^{++} en additionnant lentement (1 à 2 gouttes par seconde) une solution ammoniacale diluée (2,5 %). Continuer à ajouter cette solution jusqu'à disparition complète de la coloration rose de l'indicateur qui vire au jaune (on mélange énergiquement, sans arrêt, la solution avec une baguette de verre).

Laisser reposer la solution pendant $1^1/_2$ à 2 heures, décanter ensuite le liquide en le faisant passer à travers un filtre épais (ruban bleu) et le laver par décantation 2 ou 3 fois (en prenant chaque fois de 20 à 25 ml de liquide de lavage* et en s'efforçant de ne pas laisser passer le précipité sur le filtre). Toute l'eau de lavage est réunie au filtrat.

Dissoudre le précipité lavé, comme cela a été indiqué ci-dessus, dans HCl. A ces fins, placer le bécher contenant le précipité sous l'entonnoir où se trouve le filtre et verser dans celui-ci de HCl dilué chaud (dissoudre l'acide chlorhydrique à 10 % dans un volume double d'eau). Quand l'acide s'écoulera, laver 3 à 4 fois le filtre à l'eau** chaude, ajouter ensuite à la solution ainsi obtenue 20 ml de solution de $(NH_4)_2C_2O_4$. Si au cours de cette opération il se forme un précipité, dissoudre celui-ci dans HCl.

---

* On prépare le liquide de lavage en diluant 5 à 6 fois une solution 0,5 N de $(NH_4)_2C_2O_4$.

** Afin qu'on puisse utiliser ce filtre pour la détermination du précipité après la deuxième précipitation de Ca^{++}, il faut le laver une fois à l'eau légèrement alcalinisée par de l'ammoniaque, puis 2 fois à l'eau pure, après quoi on conserve le filtre en le protégeant de la poussière par un petit morceau de papier ou par un verre de montre.

Après avoir dilué la solution dans 100 ml et l'avoir chauffée, passer à la deuxième précipitation de Ca^{++} par l'ammoniaque à laquelle on procède exactement de la même manière qu'à la première précipitation.

Pour que la précipitation de CaC_2O_4 soit totale, il faut laisser reposer le précipité pendant $1^1/_2$ à 2 heures, avant de le filtrer. Un repos plus prolongé n'est pas désirable parce que dans ce cas une quantité notable de magnésium sera coprécipitée. Passer ensuite à la filtration qui, comme toutes les opérations ultérieures du dosage considéré, s'opère ainsi que cela a été décrit au § 43.

D o s a g e d e Mg^{++}. Les filtrats obtenus lors des deux précipitations du calcium doivent être réunis à l'eau de lavage correspondante et évaporés jusqu'à ce qu'ils atteignent un volume de 100 à 120 ml. Procéder à l'évaporation dans une capsule en porcelaine placée dans un bain-marie (voir fig. 26), ne chauffer en aucun cas sur une toile métallique étant donné qu'en ce cas les pertes dues aux projections sont inévitables. Après avoir ajouté à la solution 2 à 3 gouttes de méthylorange comme indicateur, aciduler la solution par HCl en ajoutant celui-ci jusqu'à ce que l'indicateur vire du jaune au rouge. Faire précipiter dans la solution obtenue le magnésium sous forme de $MgNH_4PO_4$, ainsi que cela a été décrit au § 45. Après avoir laissé reposer le précipité de 2 à 4 heures, filtrer et laver celui-ci de 6 à 8 fois à la solution à 2,5 % de NH_4OH. Faire le lavage par décantation en s'efforçant de ne pas transférer le précipité sur le filtre. Ensuite, ayant placé un bécher avec le précipité lavé sous un entonnoir contenant le filtre, dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1). Au cours de cette opération, ajouter goutte à goutte HCl en humectant régulièrement le filtre avec cet acide. Quand le précipité qui se trouve sur le filtre et dans le bécher se dissoudra, laver le filtre de 7 à 8 fois àl'acide chlorhydrique à 1 %, et diluer le filtrat avec de l'eau jusqu'à ce qu'il atteigne environ un volume de 100 ml. Ajouter ensuite 3 à 5 ml d'une solution de Na_2HPO_4 et répéter la précipitation de $MgNH_4PO_4$ par action de NH_4OH en conduisant cette opération de la même manière que lors de la première précipitation. Après avoir laissé reposer le précipité de 2 à 4 heures, filtrer et laver celui-ci avant de terminer le dosage, ainsi que cela a été indiqué au § 45.

§ 48. Dosage du nickel dans l'acier

Comme on l'a déjà indiqué (§ 35), on précipite l'ion nickel par un réactif organique, la diméthylglyoxime (réactif de Tchougaïev). Sous l'action de ce réactif, il se forme un précipité cristallin rouge vif: la diméthylglyoxime de nickel, corps appartenant à la catégorie des sels complexes internes. L'équation de la réaction a été citée p. 160.

L'accumulation dans la solution d'ions H^+ qui fixent les anions formés par la diméthylglyoxime favorise le cours de la réaction (qui est la réaction inverse de celle de dissolution du précipité). Pour cette raison, l'intégralité de la précipitation dépend ici très fortement du pH de la solution. On obtient une précipitation suffisamment complète dès qu'on a un milieu faiblement acide, par exemple en présence d'une solution tampon acétique ($CH_3COOH + CH_3COONa$) qui maintient le pH de la solution aux environs de 5. Il vaut encore mieux terminer la précipitation en présence d'un mélange tampon ammonique, ($NH_4OH + NH_4Cl$) avec pH ≈ 9. Dans un milieu fortement alcalin, la solubilité du précipité (tout comme dans un milieu fortement acide) est augmentée, probablement par suite de la formation de sels disubstitués de diméthylglyoxime.

Le précipité de diméthylglyoxime de nickel est doué de propriétés très intéressantes pour l'analyse. Etant donné que ce sel est très peu soluble dans l'eau (Kps $= 2{,}3 \cdot 10^{-25}$), la concentration en ions Ni^{++} est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-9}$ ion-g/l. L'excès de précipitant diminue encore plus cette faible solubilité du précipité. De plus, il est très précieux que le précipité soit obtenu à l'état suffisamment pur. Enfin, cette réaction est assez spécifique. Parmi les autres cations, il n'y a que Pd et Pt qui donnent des précipités difficilement solubles avec la diméthylglyoxime; on rencontre rarement ces cations au cours d'une analyse ordinaire. Tout cela fait que la diméthylglyoxime est le plus précieux des précipitants pour l'ion Ni^{++}.

Quand on utilise cette réaction lors de l'analyse d'un corps renfermant du fer, il faut préalablement oxyder ce fer en ions Fe^{+++}. Cela est dû à ce que les ions Fe^{++} qui se forment en général lors de la dissolution de la prise d'essai étudiée dans les acides donnent avec la diméthylglyoxime un composé complexe de couleur rouge, soluble dans l'eau. Lors de ce phénomène, la solubilité du précipité de diméthylglyoxime de nickel s'accroît. Etant donné qu'on procède à la précipitation en présence d'ammoniaque, les ions Fe^{+++} qui forment dans ces conditions un précipité de $Fe(OH)_3$ doivent être absents. Pour cette raison, les ions Fe^{+++} sont préalablement dissimulés par addition d'une quantité suffisante d'acide tartrique ou d'acide citrique; lors de cette opération, il se forme des complexes stables contenant des ions Fe^{+++} qui ne sont pas précipités par des bases.

La diméthylglyoxime est relativement peu soluble dans l'eau. Pour cette raison, on utilise à titre de précipitant une solution alcoolique ou ammoniacale de ce corps. Dans le premier cas, il est indispensable de tenir compte de ce que le précipité est assez fortement soluble dans l'alcool (si la concentration de ce dernier dépasse 50 %). Pour cette raison, le volume du précipitant doit être inférieur au volume d'une solution aqueuse à étudier.

Pour terminer le dosage, le plus pratique est de filtrer le précipité à travers un creuset filtrant en verre et de le sécher jusqu'à poids constant entre 110 et 120°. Dans ce cas, le précipité pondéral est la diméthylglyoxime de nickel dont la composition répond à la formule empirique $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$. Au lieu de cette opération, on peut également filtrer le précipité à travers un filtre en papier et, après lavage, on doit calciner le protoxyde de nickel NiO obtenu au cours de cette opération. Toutefois, ce procédé est moins commode étant donné que le coefficient d'analyse est dans le deuxième cas environ 4 fois plus grand que dans le premier. En outre, il existe, pendant la calcination du précipité, un danger de perdre une partie de ce précipité par suite de la sublimation qui se produit vers 250°. Pour l'éviter, il est indispensable de procéder à la calcination avec un afflux d'air suffisan tqui favorise une combustion rapide de la diméthylglyoxime de nickel.

Mode opératoire. Prendre une prise d'essai d'acier, ne contenant pas plus de 0,03 g de nickel. Si, par exemple, l'acier contient de 2 à 3 % de nickel, la prise d'essai doit être d'environ 1 g; si la teneur en nickel est plus forte, il faut diminuer le poids en fonction de la prise d'essai. Dans ce cas, il n'est pas rationnel de prendre de grandes prises d'essai parce qu'on obtient un précipité très volumineux. Porter la prise d'essai dans un bécher d'une capacité de 300 à 400 ml, recouvert par un verre de montre, dissoudre dans 25 à 30 ml de HCl dilué (1 : 1) (*tirage*!) en chauffant dans un bain de sable* ou sur un réchaud électrique. Continuer le chauffage jusqu'à cessation complète du dégagement de bulles d'hydrogène. Oxyder ensuite les ions Fe^{++}, ainsi que les carbures de nickel, de fer et d'autres métaux, en ajoutant avec précaution à la solution de 3 à 5 ml de HNO_3 concentré. Lors de cette opération, après avoir enlevé le bécher du bain ou du réchaud électrique, soulever légèrement par un bord le verre de montre et ajouter à la solution de l'acide nitrique versé par petites portions le long de la paroi. L'addition des premières portions fait brunir le liquide, et on observe un dégagement violent du dioxyde d'azote NO_2 brun. Une fois l'addition de HNO_3 terminée, réchauffer la solution jusqu'à cession du dégagement du dioxyde d'azote NO_2. Enlever ensuite le verre de montre en rinçant préalablement dans un bécher (par un jet d'eau provenant d'une pissette) les projections de la solution; diluer la solution par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 120 à 150 ml. Ajouter de 5 à 7 g d'acide tartrique solide (ou bien de 10 à 15 ml de sa solution à 50 %) afin de fixer les ions Fe^{+++} dans un sel complexe interne. Après dissolution de l'acide tartrique, alcaliniser

* On appelle bain de sable un récipient métallique contenant du sable, chauffé par des becs de gaz ou du courant électrique. Il est facile de régler le degré de chauffage des récipients contenant une solution en modifiant l'épais, seur d'une couche de sable.

la solution par l'ammoniaque jusqu'à apparition d'odeur. Lors de cette opération, la solution doit rester complètement transparente étant donné que cela témoigne de ce qu'on a additionné suffisamment d'acide tartrique. Si la solution se trouble à cause de la présence de NH_4OH, il faut encore y ajouter de l'acide tartrique jusqu'à ce que la solution devienne transparente.

Ajouter ensuite à la solution ammoniacale de HCl dilué jusqu'à obtention d'une réaction acide. Si à ce moment, on remarque sur le fond du bécher un précipité peu important, filtrer ce précipité à travers un filtre assez mou et laver plusieurs fois le filtre avec l'eau chaude en réunissant l'eau de lavage au filtrat*.

Précipiter l'ion Ni^{++} dans la solution obtenue. A ces fins, y ajouter 18-20 ml d'une solution alcoolique à 1 % de diméthylglyoxime. Après avoir chauffé cette solution jusqu'à 80-90°, ajouter immédiatement, goutte à goutte, une solution de NH_4OH jusqu'à apparition d'odeur en mélangeant tout le temps le contenu du bécher avec une baguette de verre. L'addition lente d'ammoniaque, tout comme dans la précipitation de CaC_2O_4 (p. 198), favorise la formation d'un précipité à cristaux plus gros. Ce précipité ne se dépose pas toujours au fond du bécher, mais il peut parfois surnager, ce qui n'a pas d'importance pour le dosage.

Environ une heure après la précipitation, passer à la filtration. Pour cela, préparer préalablement (c'est-à-dire sécher entre 110 et 120° et peser) un creuset filtrant n° 3 (ou 4). Après l'avoir placé dans le col d'une fiole Erlenmeyer (voir fig. 19), le réunir à une trompe à eau. Avant de filtrer, vérifier si la précipitation est intégrale en ajoutant au liquide transparent qui couvre le précipité quelques gouttes d'une solution de diméthylglyoxime. Ensuite, ayant mis en marche la trompe à eau, passer à la filtration. Porter le précipité dans un creuset et le laver soigneusement par une portion d'eau de lavage acidulée par HNO_3 jusqu'à réaction négative pour l'ion Cl^-. Sécher le précipité lavé jusqu'à poids constant à 110 ou 120°. D'après la formule chimique du précipité $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ et d'après son poids, trouver la quantité de nickel dans la prise d'essai et la teneur p. cent en nickel de l'acier.

EXERCICES
(§§ 36-48)

1. Dans quels cas les hydrates cristallisés s'effleurissent-ils à l'air ?
2. Pourquoi se produit-il une décomposition des hydrates cristallisés avec formation d'un sel anhydre correspondant au cas où l'on chauffe l'hydrate cristallisé jusqu'à une plus ou moins haute température ?

* Le précipité peut contenir du carbone, ainsi que les acides silicique, tungstique et niobique.

3. Comment dose-t-on la teneur en eau de cristallisation des hydrates cristallisés ? Qu'est-ce que prouve l'obtention d'un poids constant dans ce cas ?

4. Qu'est-ce que l'eau hygroscopique ? Comment la dose-t-on ? Quelles sont les sources d'erreur lors du dosage de l'eau hygroscopique dans les divers corps ?

5. Un corps étudié contient 15,00 % d'eau hygroscopique. Lors de l'analyse, on a trouvé que la teneur en azote était égale à 4,25 %. Quelle est la teneur p. cent en azote du corps absolument sec ?

Réponse: 5,00 %.

6. Pourquoi précipite-t-on Ba^{++} par H_2SO_4 et non par Na_2SO_4 ?

7. Justifier les conditions de précipitation de l'ion Ba^{++}. Pourquoi fait-on cette précipitation en présence de HCl ?

8. Que se produit-il avec $BaSO_4$ lors de l'incinération du filtre et de la calcination ultérieure du précipité ?

9. Quel est le but recherché par la calcination jusqu'à poids constant: a) dans le cas d'un creuset vide; b) dans le cas d'un creuset contenant un précipité ?

10. Combien de grammes de H_2SO_4 y-a-t-il dans un litre de solution d'acide sulfurique si, par suite de l'action de 50 ml d'une solution de $BaCl_2$ sur cette solution, on a obtenu 0,2126 g de $BaSO_4$?

Réponse: 1,787 g.

11. Pourquoi acidule-t-on, chauffe-t-on et mélange-t-on énergiquement une solution lors de la précipitation de AgCl ?

12. Pour quelles raisons le chlorure d'argent lorsqu'il est lavé assez longuement à l'eau pure commence-t-il à passer à travers le filtre, et pourquoi obtient-on un filtrat trouble ? Observera-t-on, la même chose lors du lavage de AgCl par une solution de HNO_3 ?

13. Pourquoi est-il impossible de calciner AgCl en même temps que le filtre ? Pourquoi dans ce cas vaut-il mieux utiliser les creusets filtrants ?

14. Est-ce qu'un précipité de AgCl se déposera lors du mélange de volumes égaux de solutions obtenues en diluant 1 ml de solution 0,01 *M* de $AgNO_3$ et de KCl jusqu'à un volume de un litre ?

Réponse: le précipité ne se déposera pas.

15. Pourquoi acidule-t-on une solution de sel de fer-(III) avant la précipitation du fer par l'ammoniaque ?

16. Pourquoi est-il indispensable d'éliminer soigneusement par lavage les ions Cl^- adsorbés par un précipité de $Fe(OH)_3$? Comment peut-on se convaincre de l'élimination complète des ions Cl^- ?

17. Pourquoi ne faut-il pas calciner le précipité à une trop haute température lors du dosage de fer ?

18. En quoi consistent les avantages du dosage de l'aluminium par l'hydroxy-8-quinoléine sur le dosage de l'aluminium par NH_4OH ?

19. Pour le dosage de la teneur du bronze en aluminium métallique, on trouve tout d'abord (par la méthode volumétrique) la teneur du bronze en fer. On précipite ensuite le fer et l'aluminium par l'ammoniaque et, après avoir calciné le précipité obtenu, on trouve le poids total de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. A partir des données obtenues, on calcule la teneur en aluminium de la manière suivante: on soustrait le poids trouvé de Fe (multiplié par 1,4297) du poids de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ et on multiplie la différence obtenue par 0,5292. Quelle est dans le cas considéré la signification des facteurs 1,4297 et 0,5292 ?

20. Pourquoi est-il plus avantageux de procéder à la précipitation de Ca^{++} sous forme d'oxalate dans une solution acide et en neutralisant progressivement l'acidité par l'ammoniaque ?

21. Quel est le pourcentage par rapport à la quantité totale de calcium égale à 0,1000 g, représenté par l'erreur de pesée du précipité (0,0002 g) dans le

cas: a) d'un précipité pondéral de CaO; b) d'un précipité pondéral de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$?

Réponse: a) 0,14 %; b) 0,05 %.

22. Comment dose-t-on la teneur en CO_2 des carbonates ?

23. Lors de l'analyse du carbonate de calcium on a obtenu: a) 0,5493 g de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ à partir d'une prise d'essai de 0,3768 g; b) 0,4013 g de CO_2 à partir d'une prise d'essai de 0,9160 g. Quelle sera la différence entre 100 % et la somme des pourcentages trouvés de CaO et de CO_2 ?

Réponse: 0,25 %.

24. Pourquoi procède-t-on à la précipitation de l'ion Mg^{++} sous forme de $MgNH_4PO_4$ en présence de NH_4Cl ? Pourquoi faut-il éviter un grand excès de NH_4Cl ?

25. Pourquoi lave-t-on le précipité de $MgNH_4PO_4$, non à l'eau pure, mais à une solution diluée de NH_4OH ? Comment procède-t-on à l'essai destiné à montrer que le lavage est complet ?

26. Pourquoi est-il indispensable d'incinérer le filtre séparément du précipité de $MgNH_4PO_4$? Quelles sont les modifications chimiques subies par $MgNH_4PO_4$ lors de la calcination ?

27. Combien de p. cent de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y-a-t-il dans une préparation technique de sulfate de magnésium si on a obtenu 0,1920 g de $Mg_2P_2O_7$ à partir d'une prise d'essai de 0,4285 g de sulfate de magnésium ?

Réponse: 99,22 %.

28. Lors du dosage de la teneur en MgO du ciment, on fait le calcul d'après la formule :

$$\% \ MgO = \frac{a \cdot 36,21}{g}$$

où a est le poids du précipité de $Mg_2P_2O_7$ calciné;
g est le poids de la prise d'essai de ciment.

Comment a-t-on calculé le facteur 36,21 ?

29. Lors du dosage du phosphore dans les fontes et les aciers, on précipite l'ion phosphate sous forme de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ après dissolution de la prise d'essai dans HNO_3 et après oxydation de l'acide phosphoreux qui s'est transformé partiellement en acide phosphorique. Après avoir filtré le précipité, on le dissout dans de l'ammoniaque, on fait ensuite précipiter l'acide molybdique sous forme de $PbMoO_4$. C'est d'après le poids de $PbMoO_4$ qu'on calcule la teneur en phosphore. Calculer le coefficient d'analyse de ce dosage.

Réponse: $F = 0,007015$.

30. Pourquoi pour le dosage de Ca^{++} en présence de Mg^{++} faut-il recourir à la reprécipitation de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$? Pourquoi lors d'une deuxième précipitation $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ obtenu est-il plus pur que lors de la première précipitation ?

31. Pourquoi faut-il éliminer les sels d'ammonium d'une solution obtenue après séparation de Ca^{++}, avant de procéder à la précipitation de Mg^{++} ?

32. Quelle est la prise d'essai d'un corps contenant du fer qu'il faut prendre pour que le pourcentage de fer dans ce corps puisse être calculé par une simple multiplication par 100 du poids du précipité de Fe_2O_3 calciné ?

Réponse: la prise d'essai doit être égale au coefficient d'analyse:

$$F = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 0,6994$$

33. Quelle est la prise d'essai de silicate qu'il faut prendre lors du dosage de MgO dans ce silicate pour que le pourcentage de MgO puisse être calculé par une multiplication par 100 du poids du précipité de $Mg_2P_2O_7$ calciné ?

Réponse: 0,3621 g.

34. Quelles sont les propriétés de la diméthylglyoxime de nickel qui rendent ce corps particulièrement précieux lors du dosage quantitatif de l'ion Ni^{++} ?

35. Pourquoi la précipitation complète de l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime dépend-elle de la valeur du pH de la solution ? Dans quelles conditions procède-t-on en général à la précipitation ?

36. Pourquoi la présence d'ions Fe^{++} gêne-t-elle le dosage de l'ion Ni^{++} par la réaction avec la diméthylglyoxime ? Comment élimine-t-on les ions Fe^{++} de la solution ? Equation de la réaction ?

37. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide tartrique avant la précipitation du nickel ? Comment peut-on se convaincre que la quantité d'acide tartrique est suffisante ?

38. Pourquoi est-il plus avantageux de filtrer le précipité de diméthylglyoxime de nickel à travers un creuset filtrant ? Et pourquoi est-il plus avantageux de le calciner jusqu'à poids constant et non de le calciner après séparation par filtration à travers un filtre en papier ?

39. On calcule le pourcentage de nickel d'après les formules suivantes:

a) lors de la pesée sous forme de diméthylglyoxime de nickel

$$\%\ \mathrm{Ni} = \frac{a \cdot 20{,}32}{g}$$

b) lors de la pesée sous forme de NiO

$$\%\ \mathrm{Ni} = \frac{a \cdot 78{,}58}{g}$$

où a est le poids du précipité;
g est le poids de la prise d'essai.

Comment a-t-on obtenu les facteurs 20,32 et 78,58 ?

CHAPITRE IV

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

§ 49. Principe de l'analyse volumétrique

L'analyse gravimétrique est la plus précise de toutes les méthodes d'analyse chimiques. De plus, le domaine de son application est très vaste étant donné que chaque élément (à de rares exceptions près) forme quelques composés peu solubles qui permettent de le doser quantitativement au moyen de cette méthode.

Toutefois, l'analyse gravimétrique a un défaut très important du fait que ses dosages exigent beaucoup de temps. Les résultats de l'analyse sont obtenus dans le meilleur des cas au bout de plusieurs heures et, le plus souvent, les opérations ne se terminent que le lendemain.

Une réalisation aussi lente ne correspond plus, très souvent, aux nécessités de la pratique industrielle. Ainsi, lors du contrôle chimique de tel ou tel procédé technologique (par exemple, la fusion dans un haut fourneau ou un four Martin, etc.) les résultats de l'analyse doivent être obtenus suffisamment à temps pour qu'on puisse encore régler l'évolution du processus en cours afin de prévenir toute mise au rebut. L'analyse terminée en temps voulu permet d'orienter au mieux le processus et d'obtenir une production de haute qualité. Au contraire, l'analyse, exécutée de la façon la plus méticuleuse, devient absolument inutile si ces résultats sont obtenus trop tard.

L'analyse volumétrique possède un grand avantage par rapport à l'analyse gravimétrique en ce qui concerne la rapidité d'exécution. L'accélération du dosage est obtenue dans ce cas parce qu'au lieu de peser le produit de la réaction, on mesure le volume de la solution de réactif utilisé, dont la concentration (ou, comme on dit, le titre) nous est exactement connue.

On entend par titre le nombre de grammes du corps dissous, contenus dans 1 ml de solution. Par exemple, l'expression «le titre de H_2SO_4 est égal à 0,0049 g/ml » signifie que chaque millilitre d'une solution considérée d'acide sulfurique contient 0,0049 g de H_2SO_4. Le titre est désigné par la lettre T avec mention de la formule chimique du corps correspondant. Ainsi, dans le cas considéré:

$$T_{H_2SO_4} = 0,0049 \text{ g/ml}$$

Une solution dont le titre est exactement connu s'appelle *solution titrée.*

Lors de l'analyse, on verse la solution titrée de réactif dans un appareil de mesure nommé burette (voir fig. 30) et on verse peu à peu le réactif dans la solution étudiée* jusqu'à ce que, de quelque manière, on détermine que la quantité de réactif utilisé est équivalente à la quantité de corps à doser. Cette opération s'appelle *titrage.*

En établissant d'après la burette le volume d'une solution de réactif, nécessaire pour le titrage, et en connaissant le titre de cette solution, on multiplie ces valeurs et on obtient la quantité de réactif (exprimée en grammes) que l'on a utilisée pour la réaction. A partir de ces données et d'après l'équation de la réaction, il n'est pas difficile de calculer la quantité de corps à doser dans la solution étudiée et, si l'on connaît le volume de celle-ci, de déterminer son titre**.

La comparaison de l'analyse volumétrique avec l'analyse gravimétrique montre qu'à la place d'opérations longues et fastidieuses: précipitation (avec maturation ultérieure du précipité), filtration, lavage, calcination du creuset vide et du creuset contenant le précipité, etc., on procède dans l'analyse volumétrique à une opération unique, le titrage, qui n'exige en général que quelques minutes dès qu'on a acquis une certaine habitude.

La précision du dosage volumétrique est un peu moindre que celle de l'analyse gravimétrique étant donné que la pesée sur une balance analytique est quelque peu plus précise que la mesure des volumes à l'aide d'une burette. Pourtant, si le travail est fait correctement, la différence de déterminations est tellement faible que dans la plupart des cas on peut ne pas en tenir compte. Pour cette raison-là, lorsque cela est possible, on préfère procéder au dosage par les méthodes volumétriques plus rapides.

Toutefois, pour qu'une réaction quelconque puisse servir de base à un titrage, elle doit satisfaire à une série d'exigences.

§ 50. Conditions à exiger des réactions utilisées dans l'analyse volumétrique

L'une des différences les plus fondamentales entre l'analyse volumétrique et l'analyse gravimétrique réside dans le fait que *lors du titrage on utilise non pas un excédent, mais une quantité de réactif chimiquement équivalente au corps à doser et correspondant strictement*

---

* Parfois, on agit d'une façon inverse, c'est-à-dire qu'on verse à partir de la burette la solution étudiée dans une solution de réactif qui se trouve dans un ballon.

** Au § 56 seront examinées d'autres méthodes de calculs plus pratiques des résultats des dosages volumétriques.

à l'équation de la réaction. C'est précisément sur cette équivalence qu'est basé le calcul des résultats d'analyse.

Il est donc évident que lors du titrage il est indispensable de déterminer avec une précision suffisante le moment où s'observe l'équivalence ou, comme on dit, de *fixer le point équivalent.*

Dans certains cas, cette fixation devient possible du fait que le réactif vire au cours de la réaction. Par exemple, si on titre une solution de $KMnO_4$ par une solution de $FeSO_4$ acidulée par l'acide sulfurique, il se déroule la réaction suivante:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Lors de cette opération, la coloration de chaque goutte de $KMnO_4$ ajoutée disparaît presque instantanément. Cela est dû à la réduction par les ions Fe^{++} des ions MnO_4^- de coloration intense en ions Mn^{++} presque incolores. Mais, dès que tout $FeSO_4$ sera oxydé en $Fe_2(SO_4)_3$, une seule goutte excédentaire de $KMnO_4$ colorera la solution d'une teinte framboise pâle; cela indique que le point équivalent est déjà franchi et qu'il faut terminer le titrage. De cette manière, on ne termine pas ici le titrage strictement au point équivalent; on le dépasse légèrement, c'est-à-dire qu'on introduit avec la dernière goutte de solution titrée un petit excédent de $KMnO_4$. Pour cette raison, il se produit une certaine erreur appelée *erreur de titrage*. Etant donné que la solution titrée de $KMnO_4$ est très diluée et que l'excès de $KMnO_4$ ne dépasse pas une goutte, l'erreur est faible, et l'on peut ne pas en tenir compte.

Lors du titrage des chlorures par une solution de $AgNO_3$:

$$NaCl + AgNO_3 = \downarrow AgCl + NaNO_3$$

l'addition d'une solution titrée de $AgNO_3$ peut être continuée jusqu'à cessation du dépôt du précipité* de AgCl. Il est pourtant plus pratique, afin de faciliter la fixation du point équivalent, d'ajouter à une solution titrée de NaCl quelques gouttes d'une solution de K_2CrO_4. On sait que les ions Ag^+ font précipiter aussi bien les ions Cl^- que les ions CrO_4^{--}. Toutefois, la solubilité de AgCl ($1{,}2 \cdot 10^{-5}$ mol/l) est considérablement plus faible que celle de Ag_2CrO_4 ($6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l). On obtient donc en premier lieu le produit de solubilité de AgCl, et c'est bien ce sel qui se dépose sous forme d'un précipité blanc. Ce n'est que quand tous les ions Cl^- sont pratiquement précipités qu'on atteint également la valeur de Kps du chromate d'argent qui com-

---

* Dans des conditions convenables, le précipité de AgCl se coagule rapidement et la solution s'éclaircit; c'est ce qui se produit au point équivalent. Ce procédé est très précis, toutefois il est moins commode du point de vue pratique que le procédé qui emploie K_2CrO_4 et qui est décrit ci-dessous.

mence alors à se déposer sous forme d'un précipité rouge brique. L'instant où commence le dépôt de Ag_2CrO_4 lors de l'introduction dans la solution d'une goutte excédentaire d'une solution de $AgNO_3$, est très facile à déterminer parce que le précipité qui était auparavant franchement blanc, prend alors une nuance rouge brunâtre.

Les corps qui subissent lors du titrage, comme K_2CrO_4, quelque modification facilement perceptible (par exemple, un changement de coloration, un dépôt du précipité, etc.) et qui par là même permettent de fixer le point équivalent s'appellent *indicateurs*. Parmi ces corps on peut ranger, par exemple le papier de tournesol, la phénolphtaléine et le méthylorange, etc., utilisés lors des réactions de neutralisation.

On connaît également les indicateurs de certaines réactions d'oxydoréduction et de précipitation. On examinera plus en détail dans chacune des parties de l'analyse volumétrique les divers indicateurs et le chimisme de leur action. Il convient de noter seulement qu'on est loin de connaître les indicateurs convenables pour chaque réaction. D'un autre côté, même lorsque ces indicateurs existent, leur utilisation n'est pas toujours réalisable. En général, il n'est pas possible de titrer avec les indicateurs des solutions intensément colorées ou troubles, vu que le changement de coloration de l'indicateur devient difficile à distinguer.

Dans ces cas, pour fixer le point équivalent, on peut parfois recourir à l'observation des variations de certaines propriétés physiques de la solution lors du titrage. C'est sur ce principe que sont basées les méthodes d'analyse électrovolumétriques. Telles sont, par exemple, la méthode conductimétrique dans laquelle on trouve le point équivalent en mesurant la conductibilité électrique d'une solution, et la méthode potentiométrique basée sur la mesure du potentiel d'oxydation de la solution.

Examinons le titrage conductimétrique d'un acide fort par un alcali fort à titre d'exemple des méthodes électrovolumétriques :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Dans ce cas, les ions H^+ de l'acide chlorhydrique sont progressivement fixés par les ions OH^- de l'alcali avec formation de molécules d'eau non dissociées. Par contre, les ions Na^+ de l'alcali s'accumulent progressivement dans la solution en remplaçant de cette manière les ions H^+. Etant donné que la vitesse de déplacement de ces derniers est notablement plus grande dans l'électrolyse que la vitesse de déplacement des ions Na^+, le remplacement mentionné est lié à l'abaissement de la conductibilité électrique de la solution*. Au point

* Rappelons que les charges éléctriques dans les solutions sont transportées par les ions; pour cette raison, plus il y a d'ions dans la solution et plus rapidement ils se déplacent, d'autant plus la conductibilité électrique de la solution sera grande, et inversement.

équivalent tous les ions H^+ de l'acide chlorhydrique seront remplacés par les ions Na^+, et la conductibilité électrique de la solution aura sa valeur minimum. En cas d'addition d'un excédent d'alcali, la conductibilité électrique augmentera de nouveau par suite de l'accumulation dans la solution d'ions Na^+ et d'ions OH^-. Si on mesure plusieurs fois la conductibilité électrique de la solution au moment du titrage, quand il y a un déficit d'alcali et quand il y en a un excédent, et si l'on porte sur un graphique les valeurs obtenues, les deux

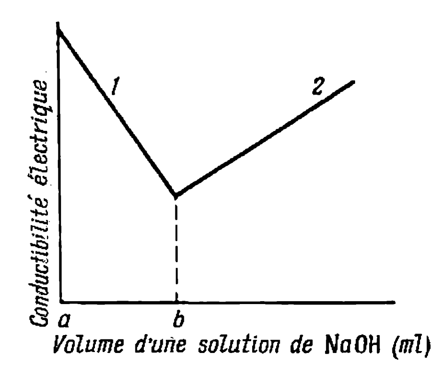


Fig. 29. Changement de conductibilité électrique lors du titrage d'une solution de HCl par une solution de NaOH

droites *1* et *2* (fig. 29) fourniront le point d'intersection qui doit correspondre au point équivalent. Si , à partir de ce point, on abaisse une perpendiculaire sur l'axe des abscisses et si on mesure le segment *ab*, on peut déterminer le volume de la solution de NaOH utilisée pour neutraliser HCl.

A partir de tout ce qui a été dit ci-dessus, il apparaît nettement que la *première condition indispensable pour l'utilisation de la méthode d'analyse volumétrique est la possibilité de fixer d'une manière ou d'une autre le point équivalent* (ce qui est loin de pouvoir toujours être atteint).

La deuxième condition importante pour l'utilisation d'une réaction dans l'analyse volumétrique est *l'évolution quantitative de cette réaction, caractérisée par une valeur correspondante de la constante d'équilibre de la réaction.* Cette constante doit être suffisamment grande ou, autrement dit, la constante d'équilibre de la réaction inverse doit être suffisamment faible sinon le titrage précis devient impossible. Ainsi, par exemple, un dosage suffisamment précis d'un acide faible par titrage d'une solution de base forte n'est possible qu'à condition que la réaction d'hydrolyse du sel formé, qui est inverse par rapport à la réaction de neutralisation, n'ait lieu que dans une faible mesure. On observe ce phénomène uniquement dans le cas où l'acide correspondant n'est pas très faible (sa constante de dissociation doit être supé-

rieure à $1 \cdot 10^{-7}$). De tels rapports peuvent être observés également dans d'autres méthodes de l'analyse volumétrique.

Lors du titrage, on ne peut appliquer que celles des réactions *qui se déroulent avec des vitesses suffisantes.* Il serait extrêmement difficile, ou même tout à fait impossible, de fixer avec précision le point équivalent pour des réactions évoluant lentement: la solution serait obligatoirement surtitrée.

En outre, il est indispensable que la solution titrée de réactif soit destinée exclusivement à réaliser la réaction avec le corps à doser. Autrement dit, *lors du titrage il ne doit pas se produire de réactions secondaires* qui rendraient impossible le calcul précis du résultat de l'analyse. De même, il est indispensable que soient absents dans la solution les corps gênant l'évolution de la réaction correspondante ou empêchant la fixation du point équivalent.

Ces exigences envers les réactions limitent les domaines de l'application de l'analyse volumétrique. Toutefois, avec le progrès de la science ce domaine s'étend de plus en plus grâce à l'utilisation de nouvelles réactions, à la découverte de nouveaux indicateurs, etc.

§ 51. Classification des méthodes d'analyse volumétrique

Les réactions utilisées dans l'analyse volumétrique peuvent être classées en types divers si on les considère du point de vue du caractère. A cet égard, les dosages volumétriques peuvent être réparties entre les méthodes fondamentales suivantes: méthode de neutralisation, méthodes d'oxydo-réduction, méthodes de précipitation et de formation des complexes.

Méthode de neutralisation. On peut classer ici les dosages volumétriques basés sur l'interaction des acides et des bases, c'est-à-dire sur les réactions de neutralisation:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

On dose au moyen de la méthode de neutralisation la quantité d'acides (alcalimétrie) ou de bases (acidimétrie) dans une solution donnée, et on résout aussi une série d'autres problèmes qui se rapportent d'une manière ou d'une autre à la neutralisation*.

* Lors du dosage des acides, on doit titrer la solution à l'aide d'une base dont le volume est mesuré par une burette. C'est de là que provient la dénomination de la méthode, *alcalimétrie*. On explique de même la dénomination de la méthode de dosage des bases, *acidimétrie*. Toutefois, cette terminologie n'est pas toujours respectée. Certains auteurs définissent l'acidimétrie comme le dosage des acides et l'alcalimétrie comme le dosage des bases.

Méthodes d'oxydo-réduction (oxydoréductimétrie). Les plus employées parmi ces méthodes sont:

la *manganimétrie* qui utilise les réactions d'oxydation produites par le permanganate de potassium $KMnO_4$;

l'*iodométrie* à la base de laquelle on trouve une réaction d'oxydation par l'iode libre ou les réactions de réduction par les ions I^-;

la *chromatométrie* dans laquelle on utilise les réactions d'oxydation par le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$;

la *bromatométrie* qui utilise les réactions d'oxydation par le bromate de potassium $KBrO_3$.

On peut également classer parmi les méthodes d'oxydo-réduction la *cérimétrie* (oxydation par les ions Ce^{++++}), la *vanadatométrie* (oxydation par les ions VO_3^-), la *titanométrie* (réduction par les ions Ti^{+++}, etc.

Méthodes de précipitation et de formation des complexes.

On classe ici les dosages volumétriques basés sur la précipitation de tel ou tel ion sous forme de composé difficilement soluble ou sur la fixation d'un ion dans un complexe peu dissocié.

Quelle que soit la méthode utilisée pour procéder au dosage, elle suppose toujours:

a) une mesure précise des volumes des solutions qui réagissent;

b) l'existence d'une « solution titrée étalon » à l'aide de laquelle on procède au titrage;

c) le calcul des résultats de l'analyse.

Conformément à cela, avant de passer à l'examen des diverses méthodes de l'analyse volumétrique, arrêtons-nous sur la mesure des volumes, la détermination des concentrations et la préparation d'une solution titrée étalon, ainsi que sur les calculs lors des dosages volumétriques.

§ 52. Mesure des volumes

Comme on le sait, l'unité de base de volume dans le système métrique est le *litre*, c'est-à-dire le volume occupé par une masse d'eau de 1 kg à la température de sa densité maximum (3,98°) et sous la pression atmosphérique normale. La millième partie du litre s'appelle le *millilitre*. Cette grandeur ne correspond pas parfaitement au centimètre cube, c'est-à-dire à la millième partie du décimètre cube étant donné qu'une masse d'eau dans un volume de ce dernier est non de 1000 g mais de 1000,028 g.

Pour mesurer avec précision les volumes dans l'analyse quantitative, on utilise des burettes, des pipettes et des matras jaugés.

Burettes. Ce sont des appareils de verre destinés au titrage qui ont ordinairement la forme d'un tube cylindrique effilé, gradué

en parties égales, et muni d'un dispositif d'écoulement (fig. 30). On enfile sur la partie libre du tube en caoutchouc une pince métallique (fig. 30, *2*) qui permet de laisser s'écouler le liquide de la burette quand on appuie avec deux doigts sur la pince. On place parfois une petite bille en verre dans le tube en caoutchouc à la place de la pince (fig. 30, *3*). Si on comprime légèrement le caoutchouc à l'endroit où se trouve la bille, il se forme entre cette dernière et le caoutchouc de petits canaux étroits par lesquels s'écoule le liquide de la burette.

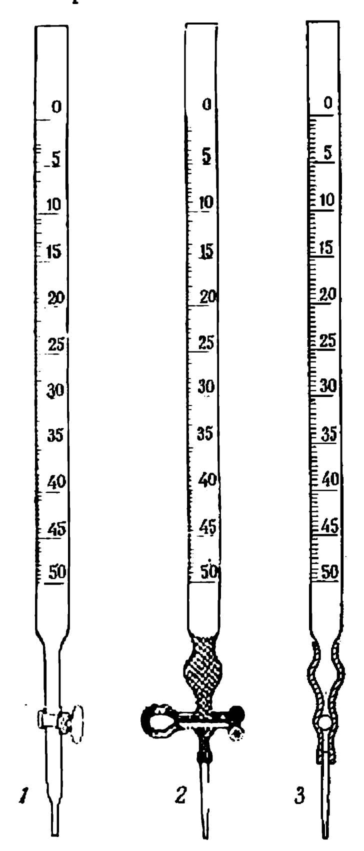


Fig. 30. Burettes

Pour le titrage par des solutions de substances qui détériorent le caoutchouc (par exemple, une solution d'iode), on utilise des burettes à robinet en verre (fig. 30, *1*).

La burette est graduée en ml (en général, 25 ou 50) et en dixièmes de millilitre, la division 0 étant placée en haut.

Avant de remplir la burette de la solution dont on désire mesurer le volume, on doit la laver soigneusement comme tout autre récipient de mesure. Il convient de veiller très particulièrement à ce qu'il ne reste aucune trace de graisse sur ses parois puisque le verre graisseux ne se laisse pas mouiller par l'eau et qu'il y reste des gouttes lors de l'écoulement du liquide sortant de la burette; par conséquent, la mesure du volume sera imprécise.

On lave les burettes et les autres appareils de mesure ainsi que cela a été décrit au § 12. Pendant le lavage, il ne faut pas boucher l'orifice de la burette avec le doigt parce que dans ce cas la burette serait de nouveau souillée par de la graisse. On ne peut terminer le lavage de la burette que lorsque le liquide s'écoule régulièrement le long des parois *en ne laissant aucune goutte*.

Pour ne pas attendre que la burette lavée sèche, on la rince deux fois afin d'éliminer l'eau par de petites quantités de la solution dont on désire mesurer le volume. On remplit la burette par un enton-

noir placé dans l'orifice supérieur de la burette, après quoi on enlève cet entonnoir*.

Il est indispensable de veiller soigneusement à ce qu'il ne reste pas de bulles d'air dans le tube étroit inférieur de la burette. Pour éliminer cet air, on ouvre la pince et on laisse sortir un fort courant de liquide qui s'écoule dans un bécher ou dans un matras placé en dessous. Pour les burettes qui ont un robinet en verre, on ne réussit

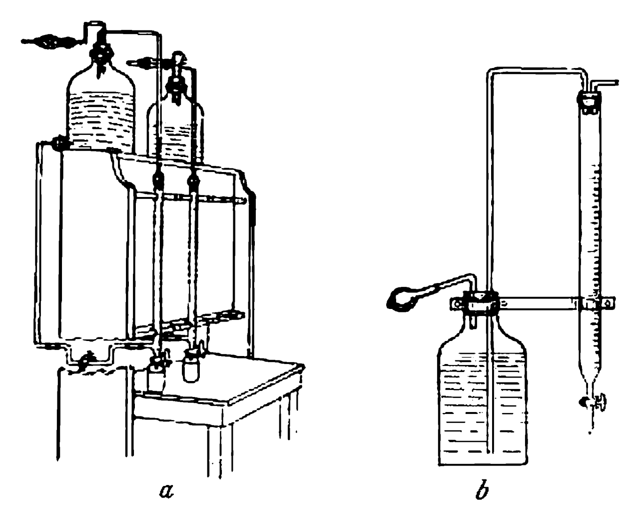


Fig. 31. Raccordement des burettes avec les flacons contenant la solution titrée de réserve

pas à éliminer l'air qui se trouve dans le tube par la méthode mentionnée. Dans ce cas, on plonge l'extrémité effilée de la burette dans une solution correspondante, et après avoir ouvert le robinet, on aspire une petite quantité de liquide à travers l'orifice supérieur de la burette que l'on remplit ensuite d'une manière ordinaire.

Pour que les burettes, dans la mesure du possible, ne s'encrassent pas, on les remplit d'eau jusqu'en haut et on les recouvre de petits capuchons en verre ou de tubes à essai propres afin de les protéger de la poussière.

Quand on réalise une grande série d'analyses à l'aide d'une solution titrée étalon, le procédé de remplissage de la burette, décrit ci-dessus, est incommode et fatigant. Pour cette raison, on raccorde directement la burette (ainsi que cela est indiqué sur la fig. 31) à un flacon qui contient une solution étalon de réserve.

* Si on n'enlève pas l'entonnoir, la goutte de solution qui y reste peut, lors du titrage, s'écouler de cet entonnoir; par conséquent, la mesure du volume ne sera pas précise.

Quand on réalise ce raccordement d'après le schéma *a* (fig. 31), on place le flacon contenant une solution étalon de réserve sur un rayon à une hauteur telle que le niveau du liquide dans la burette soit toujours inférieur au niveau du liquide dans le flacon. De cette

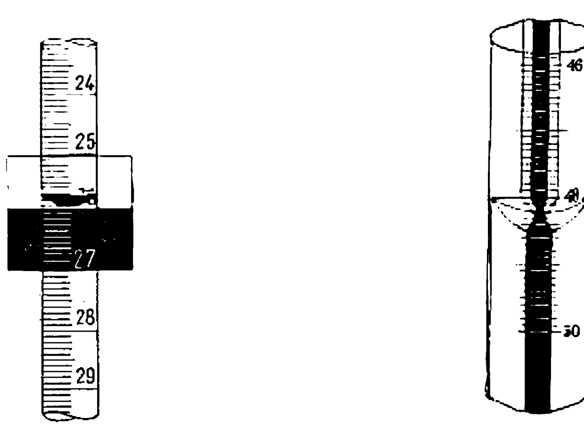


Fig. 32. Ecran destiné à la lecture

Fig. 33. Lecture d'après une burette munie d'une bande colorée

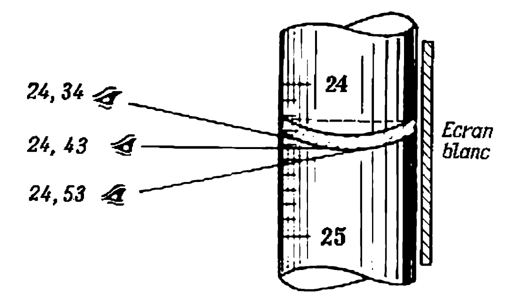


Fig. 34. Lectures d'après une burette pour des positions différentes de l'œil

façon, le remplissage de la burette se produit dès qu'on ouvre le robinet dans son tube latéral. Au contraire, avec un raccordement opéré d'après le schéma *b* (fig. 31) la burette est remplie par pression de l'air envoyé dans le flacon à l'aide d'une poire en caoutchouc. Un dispositif semblable est également montré sur la fig. 55.

La surface du liquide dans la burette apparaît comme une large bande concave (ménisque). Lors des lectures, on regarde *quelle est la division qui est touchée par le bord inférieur du ménisque en tenant l'œil au niveau de ce dernier.*

Les divisions de la burette correspondent aux millilitres et à leurs dixièmes. En outre, si le bord inférieur du ménisque dépasse telle ou telle division de la burette, on apprécie aussi visuellement des centièmes de millilitre lors des lectures. Pour y parvenir plus aisément, il est utile d'appliquer une loupe. De cette manière, la précision des lectures d'après la burette est de l'ordre de 0,02 à 0,03 ml. Par conséquent, conformément à la règle citée au § 15, il faut enregistrer ces lectures avec 2 chiffres décimaux (par exemple, 24,00 et non pas 24,0 ou 24).

Afin que le ménisque apparaisse plus nettement lors des lectures et qu'il ait toujours la même forme, il est utile d'installer derrière la burette un écran fait d'un petit morceau (environ 5 × 5 cm) de carton sur lequel on colle du papier blanc dont la partie inférieure est peinte d'encre de Chine. Si l'on tient cet écran de manière que la bande noire se trouve en bas et qu'il commence 1 mm environ plus bas que le ménisque, ce dernier semblera sombre par suite de la réflexion et apparaîtra plus nettement (fig. 32).

Parfois, pour obtenir une plus grande précision des lectures, on munit la paroi arrière de la burette d'une bande colorée, étroite et longitudinale, qui se détache sur un fond blanc laiteux. Le ménisque déforme cette bande qui semble, pour cette raison, constituée par deux angles convergeant en un point (fig. 33). C'est en se guidant sur ce point qu'on fait la lecture.

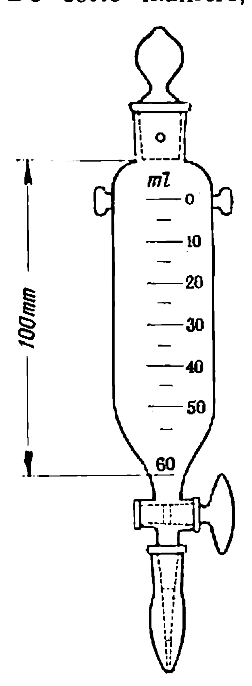


Fig. 35. Burette gravimétrique

Il convient de tenir compte de ce que les *erreurs faites lors de la lecture selon la burette sont l'une des sources d'erreurs les plus importantes, commises lors des dosages volumétriques.* L'erreur relative (§ 13) de ce genre de lecture atteint facilement 0,3 % et même 0,5 %, si le travail n'a pas été effectué avec suffisamment de soin, au lieu d'une valeur admissible d'environ 0,1 %. Aussi, faut-il faire particulièrement attention à cette opération importante.

Il faut veiller strictement à ce que *lors de la lecture, l'œil de l'observateur se trouve au niveau du bord inférieur du ménisque.* En effet, il n'est pas difficile de se convaincre de ce que les résultats obtenus sont notablement modifiés lorsqu'on change la position de l'œil de l'observateur (fig. 34). Afin de faciliter la détermination de la position correcte des yeux, on peut recourir au procédé suivant.

On place derrière la burette un miroir de poche et on règle la position de l'œil lors des lectures de manière que la division de la burette la plus proche du ménisque (par en dessous) coïncide avec son image réfléchie dans le miroir.

Il est indispensable de ne pas laisser s'écouler trop rapidement le liquide de la burette, parce qu'autrement, il n'a pas le temps de s'écouler des parois, et la mesure du volume devient peu précise. Pour la même raison, il ne faut pas faire la lecture selon la burette avant que 30 secondes se soient écoulées après le titrage.

Avant chaque titrage, il faut obligatoirement amener le niveau du liquide dans la burette à la division zéro, c'est-à-dire qu'il faut se servir toujours de la même partie de la burette. Il n'est pas difficile de comprendre que c'est dans ces conditions que l'on compense le mieux les erreurs qui ont pu être commises en opérant le traçage des divisions sur la burette.

On doit également prendre en considération que, pour obtenir des résultats suffisamment précis du titrage, il est indispensable que, premièrement, le volume de la solution, nécessaire pour réaliser le titrage, ne dépasse pas celui de la burette, et que deuxièmement, ce volume ne soit pas trop faible (pas moins de 10 ml). En effet, dans le premier cas il faudrait remplir la burette deux fois, ce qui doublerait le nombre des lectures et, par cela, affaiblirait notablement la précision du dosage. Dans le deuxième cas, les erreurs inévitables de la lecture constitueraient un trop grand pourcentage de la valeur mesurée. Ainsi, par exemple, une erreur de 0,02 ml dans une lecture pour le volume total d'une solution à mesurer de 20 ml représente une erreur de 0,1 %, tandis que pour un volume de 2 ml cette erreur est déjà égale à 1 %.

Fig. 36. Pipette

En général, on préfère prendre pour un titrage des volumes et des concentrations d'une solution à titrer tels que, lors du titrage, on n'ait besoin que de 20 à 30 ml de solution titrée étalon. Outre les burettes ordinaires décrites ci-dessus, on se sert parfois de ce qu'on appelle *burettes gravimétriques* (fig. 35). Lorsqu'on les utilise, on substitue à la mesure du volume d'une solution prise pour le titrage la détermination de son poids trouvé en pesant la burette qui contient cette solution, avant et après le titrage. Les résultats obtenus dans ce cas sont évidemment plus précis que ceux de la mesure par des burettes ordinaires. Ainsi, par exemple, il est impossible de mesurer un volume de 30 ml avec une précision à 0,01 ml près à l'aide d'une burette ordinaire, tandis qu'il est très facile de le faire en utilisant une burette gravimétrique. Pour

cette raison, la précision de la mesure d'un volume par une burette gravimétrique est de l'ordre de 0,01 %, tandis que celle d'une burette ordinaire est 0,1 %.

Toutefois, le travail fait avec des burettes gravimétriques prend plus de temps; aussi on ne s'en sert que quand il est indispensable d'avoir une précision particulièrement grande des résultats de l'analyse.

Pipettes. Les pipettes servent habituellement à la mesure précise de volumes déterminés d'une solution étudiée (ou d'une solution de réactif). Elles ont la forme d'un tube long et étroit ayant au milieu un renflement (fig. 36). Dans leur partie supérieure étroite, on marque un trait de repère annulaire jusqu'auquel il faut remplir la pipette de liquide. On fait ordinairement des pipettes de 100, 50, 25, 20, 10 et 5 ml.

Avant de remplir la pipette d'une solution à étudier, on la lave soigneusement afin d'éliminer la graisse et les autres impuretés, on la rince deux fois avec la solution étudiée afin d'enlever les gouttes d'eau. Enfin, on aspire la solution dans la pipette en la tenant par la partie supérieure entre le pouce et le médius de la main droite et en plongeant *profondément* son extrémité inférieure dans le liquide (sinon le liquide peut passer dans la bouche). On fait cela de manière que le niveau du liquide dans la pipette monte à environ 2 cm plus haut que le trait de repère. On bouche ensuite rapidement l'orifice supérieur de la pipette avec l'index légèrement humide (mais non mouillé) et, en le décollant à peine, on fait le liquide s'écouler très lentement jusqu'à ce que le bord inférieur du ménisque touche le trait de repère (il faut tenir l'œil au niveau de ce dernier).

Puis on transmet la pipette dans un récipient préparé à l'avance pour recueillir son contenu, et on laisse le liquide s'écouler (en tenant verticalement la pipette). Une fois l'écoulement terminé, on touche la paroi du récipient avec l'extrémité de la pipette et on attend pendant quelques secondes (par exemple, on compte jusqu'à trois). On enlève ensuite la pipette du récipient sans tenir compte de la goutte qui y reste. *Il ne faut en aucun cas expulser cette goutte en soufflant.* Car on ne réussit jamais à éliminer entièrement de la pipette tout le liquide qui y reste, ce qui compte c'est que sa quantité soit la même dans tous les cas. C'est ce qu'on obtient si l'on emploie toujours la même méthode de vidange (décrite ci-dessus). Si l'on recourt au soufflage de la goutte, on ne peut évidemment créer ces conditions constantes parce que la force avec laquelle on expulse cette goutte sera variable d'un cas à l'autre.

Fig. 37. Pipette jaugée

Outre les pipettes ordinaires, on utilise parfois encore des pipettes dites *jaugées* (fig. 37) qui rappellent les burettes par leur forme et leur graduation.

Une fois le travail terminé, on lave les pipettes et on les place sur un statif spécial (fig. 38). Pour éviter que la poussière ne pénètre à l'intérieur, on les couvre de tubes à essai renversés ou bien avec des tampons de coton.

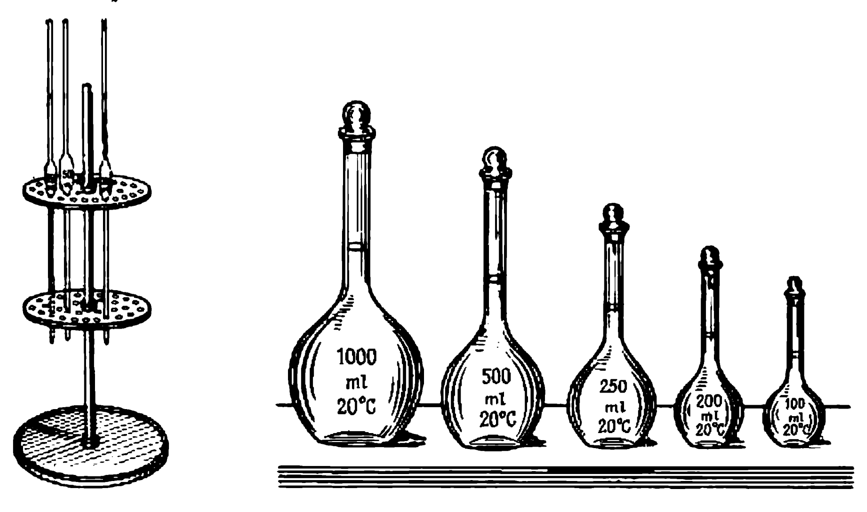


Fig. 38. Statif pour pipettes

Fig. 39. Matras jaugés

Matras jaugés. On se sert de matras jaugés (fig. 39) pour diluer une solution à étudier jusqu'à un volume déterminé dont on prélève une partie pour un titrage à l'aide d'une pipette. On utilise également ces matras pour la préparation de solutions titrées. De cette manière, contrairement aux burettes et aux pipettes, les matras jaugés sont généralement destinés non pas à vider mais à recevoir un volume déterminé de liquide*.

Les matras jaugés sont des vases à col long et étroit sur lequel on a marqué un trait de repère annulaire jusqu'auquel il faut les remplir.

Comme tout récipient de mesure, les matras jaugés doivent être soigneusement lavés avant de les utiliser. Etant donné qu'il sont destinés à la dilution d'une quantité déterminée d'une solution étudiée, il est impossible de les laver avec cette solution comme on le fait pour les pipettes et les burettes.

* Il existe également des matras jaugés conçus pour déverser un volume déterminé de liquide, mais en pratique on s'en sert très rarement.

On remplit d'abord le matras jaugé par un entonnoir placé dans celui-ci, et on termine le remplissage au moyen d'un compte-gouttes (fig. 40). On ajoute le liquide goutte à goutte jusqu'à ce que le bord inférieur du ménisque touche le trait de repère. Dans ce cas, il faut

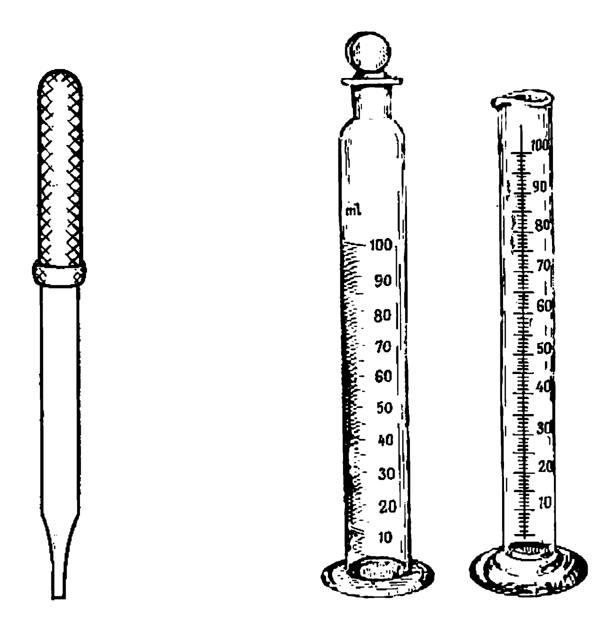


Fig. 40. Compte-gouttes Fig. 41. Eprouvettes graduées

tenir l'œil au niveau du trait de façon que la moitié avant du trait (celle qui se trouve du côté de l'opérateur) cache la moitié arrière.

Eprouvettes graduées. Elles (fig. 41) ne sont pas utilisables pour la mesure exacte des volumes à un degré de précision nécessaire à l'analyse volumétrique. Pour cette raison, on ne les emploie que pour mesurer des solutions de réactifs auxiliaires quelconques et pour lesquelles on ne tient pas compte de leur volume lors des calculs des résultats de l'analyse.

Tout récipient de mesure est étalonné à une température déterminée (qui est généralement indiquée sur le récipient). On estime que la température normale est de 20°; c'est seulement à cette température que la capacité du récipient correspond strictement à la capacité indiquée. Donc, dans un travail précis il est indispensable de ramener à 20° la température d'un liquide correspondant. D'ailleurs, dans les opérations analytiques ordinaires une différence de quelques degrés n'a pas d'importance, et on peut ne pas en tenir compte. Toute-

fois, une grande différence est inadmissible et, pour cette raison, il faut chaque fois prendre soin de ce que le liquide que l'on désire mesurer ait le temps de se mettre à la température ambiante.

§ 53. Vérification de la capacité des récipients de mesure étalonnés

Par suite d'erreurs inévitables lors de l'étalonnage, la capacité de chaque récipient de mesure n'est pas exactement égale à la capacité indiquée (capacité nominale); même à la température normale, la capacité réelle est quelque peu différente de la capacité nominale (en plus ou en moins). Ainsi, par exemple, d'après la norme, l'erreur pour les matras jaugés ne doit pas dépasser une valeur de $\frac{0{,}13}{\sqrt[4]{V}}$, pour les pipettes une valeur de $\frac{0{,}5}{\sqrt{V}}$, où V est la capacité nominale de ces récipients.

En fait, lors de l'étalonnage de ces récipients à l'usine, il peut se faire que de grandes erreurs dépassant de beaucoup les limites tolérables restent inaperçues. Pour cette raison, bien que dans certaines conditions (p. 238) on puisse obtenir des résultats d'analyse précis avec des récipients de mesure mal étalonnés, pour parer à toute éventualité, il est indispensable que l'analyste vérifie préalablement la capacité des récipients jaugés avec lesquels il devra travailler.

Lors de l'étalonnage et de la vérification des récipients de mesure, on juge de leurs capacités d'après le poids de l'eau qu'ils contiennent (ou de l'eau qu'on en déverse). En effectuant cette opération, il faut introduire une série de corrections.

1. Pour qu'on puisse juger du volume de l'eau d'après son poids, il faut qu'elle soit à une température correspondant à sa plus grande densité (3,98°). Lors de l'étalonnage, on se sert d'eau ayant une autre température quelconque. Par conséquent, il faut introduire une correction (que nous désignerons par A) relative à la modification de la densité de l'eau en fonction de la température.

2. Le volume occupé par l'eau à peser dépasse de beaucoup le volume des poids pour balances. D'après la loi d'Archimède, ces derniers perdent moins de leur poids que l'eau. Aussi introduit-on également une correction (B) à cause de la pesée dans l'air*.

3. On doit déterminer la capacité du récipient à 20°, alors qu'en fait, on mesure sa capacité à une autre température. Par conséquent, il faut introduire une correction (C) relative au changement de la capacité du récipient avec la température**.

Toutes ces corrections ont été calculées une fois pour toutes. Elles sont rassemblées dans le *Tableau 4*.

Examinons plus en détail la méthode de vérification des capacités des différentes sortes de récipients de mesure.

Vérification de la capacité des matras jaugés. Supposons qu'on désire vérifier la capacité d'un matras jaugé dont la capacité nominale est 250 ml. Après avoir soigneusement lavé et séché le matras, on le place sur le plateau de gauche

* Le calcul de la correction a été examiné au § 8.

** On trouve la correction d'après la formule:

$$V_{20} = V_t + 0{,}000025 V_t (20 - t)$$

où V_{20} et V_t sont les capacités du récipient à 20° et à t°; 0,000025 est le coefficient de dilatation du verre.

Tableau 4

Etalonnage des récipients de mesure

Température °C	Correction *A* (g)	Correction *B* (g)	Correction *C* (g)	Somme des corrections *A*+*B*+*C*	1000—(*A*+*B*+*C*)
15	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	—0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	—0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	—0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	—0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	—0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	—0,15	4,06	995,94
27	3,45	1,03	—0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	—0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	—0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	—0,25	5,08	994,92

d'une balance technique et on pose les poids à côté, sur le même plateau, suivant la capacité nominale du matras (c'est-à-dire 250 g). On équilibre avec précision la balance à l'aide d'une tare quelconque (grenaille, poids provenant d'autres jeux, etc.). Quand l'équilibre est atteint, on bloque la balance et, sans toucher à la tare, on enlève du plateau de gauche les poids et le matras. On remplit ce dernier de l'eau distillée jusqu'au trait de repère. Après quoi on commence par l'essuyer à l'extérieur à l'aide d'une serviette. On élimine l'eau qui mouille la surface intérieure de la partie supérieure du col du matras (au-dessus du repère) à l'aide d'un morceau de papier-filtre roulé en forme de petit tube. On place ensuite le matras sur le plateau de gauche de la balance que l'on équilibre en plaçant la quantité nécessaire de petits poids sur le plateau de droite ou de gauche, c'est-à-dire sur le plus léger d'entre eux*.

Supposons qu'on a placé sur le plateau de gauche 0,45 g. Cela signifie que l'eau contenue à l'intérieur du matras pèse 0,45 g de moins que les poids qui se trouvaient auparavant sur ce plateau. De cette manière, le poids de l'eau est de 250—0,45 = 249,55 g.

Il n'est pas difficile de calculer quel devrait être ce poids dans les conditions de l'expérience si la capacité du matras à 20° était exactement égale à 250 ml.

---

* On utilise ici la pesée par la méthode de substitution (§ 8) afin d'éliminer les erreurs dues à l'inégalité des bras du fléau de la balance.

Supposons que la température de l'eau qui remplit le matras est égale à 24°. Dans la dernière colonne du *Tableau 4*, on trouve en face de cette température le nombre 996,39. Ce nombre indique le poids (pesée à l'air à 24°) de l'eau contenue dans un récipient en verre dont la capacité est exactement égale à un litre à 20°.

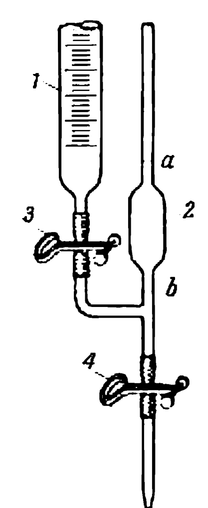


Fig. 42. Pipette pour l'étalonnage des burettes:
1 — burette;
2 —pipette;
3,4 —pinces

Pour un volume de 250 ml, cela donne 996,39 :4 = =249,10 g. Or, le poids trouvé (249,55 g) est supérieur de 0,45 g au poids indiqué.

Cela signifie évidemment que le volume du matras considéré est de 0,45 ml supérieur à 250 ml, c'est-à-dire qu'il est égal à 250,45 ml*.

Vérification de la capacité des pipettes. Après avoir mesuré la température de l'eau distillée, on remplit la pipette jusqu'au trait de repère, après quoi on vide l'eau dans un vase à tarer préalablement pesé. A cette opération, *on procède exactement de la même manière qu'on le fera en travaillant ultérieurement avec la pipette*, c'est-à-dire en respectant toutes les règles indiquées au § 52 et, en particulier, en ne soufflant en aucun cas pour expulser les gouttes de liquide restant dans la pipette. On ferme ensuite le vase à tarer avec son couvercle et on le pèse. On fait la pesée du vase à tarer vide et du vase à tarer contenant l'eau sur une balance analytique d'une précision à 0,001 g près.

On répète cette expérience au moins trois fois et on prend la moyenne des chiffres obtenus. La capacité de la pipette est calculée exactement de la même manière que cela a été indiqué pour les matras jaugés.

Vérification de la capacité des burettes. On procède à la vérification de la capacité des burettes soit en faisant une série de pesées des quantités d'eau qu'elles contiennent, étant remplies jusqu'à différentes divisions, soit en opérant à l'aide d'une pipette spéciale raccordée à la burette.

Le premier procédé est analogue à la vérification de la capacité des pipettes examinée ci-dessus. On laisse s'écouler l'eau de la burette à contrôler dans des intervalles 0-5 ml, 0-10 ml, etc., jusqu'à 0-50 ml dans un vase à tarer préalablement pesé; on fait chaque fois la pesée avec une précision à 0,001 g près. A partir de la température et des poids trouvés de l'eau, on détermine par le procédé ordinaire les volumes et établit la table des corrections dont on se sert lors du travail avec la burette.

En pratiquant la deuxième méthode, on raccorde à la burette à étalonner (fig. 42) une pipette spéciale *2* qui est tout d'abord étalonnée exactement en pesant l'eau qu'elle contient entre les repères *a* et *b*. On fait cette pesée sur une balance analytique ayant également une précision à 0,001 g près, et on répète cette pesée au moins trois fois.

Après avoir trouvé de cette manière la capacité précise de la pipette, on y amène le niveau d'eau au repère *b*, alors que dans la burette le niveau d'eau doit être placé exactement au zéro. Ensuite, on remplit d'eau la pipette jusqu'au repère *a* en entrouvrant la pince *3*. Après avoir inscrit la lecture faite d'après la burette, on laisse s'écouler l'eau de la pipette (en desserrant la pince *4*) dans un bécher ou un matras placé en dessous jusqu'à ce que l'eau atteigne le trait de repère *b*. Ensuite, on remplit de nouveau et de la même manière la pipette,

* On pourrait également faire ce calcul autrement, à savoir : il faut diviser le poids de l'eau dans le volume du matras (c'est-à-dire 249,55), trouvé par expérience, par le poids de l'eau correspondant à la capacité de 1 ml dans les conditions données. Il est égal à 0,001 de 996,39, c'est-à-dire 0,99639.

et on fait la lecture selon la burette. On agit ainsi jusqu'à ce qu'on arrive aux dernières divisions de la burette.

En confrontant les lectures faites d'après la burette avec les volumes correspondants (obtenus en multipliant le volume de la pipette par le nombre de ses remplissages) on établit la table des corrections.

Ce qui a été dit ci-dessus est représenté au *Tableau 5*.

A partir de ces données, en arrondissant les lectures faites selon la burette, nous obtenons la table des corrections (*Tableau 6*).

En utilisant cette burette, on se sert du *Tableau 6*. Au lieu de celui-ci on peut également employer un graphique dressé sur la base des valeurs obtenues.

Tableau 5

Etalonnage de la burette

Nombre des remplissages de la pipette	Volumes en ml		Différence
	mesurés par la burette V_1	mesurés par la pipette V_2	$V_2 - V_1$
1	2,02	1,99*	—0,03
2	4,00	3,98	—0,02
3	5,99	5,97	—0,02
4	7,97	7,96	—0,01
5	9,94	9,95	+0,01
			etc.

* La valeur de 1,99 ml est la capacité de la pipette (V_2) obtenue lors de son étalonnage. Tous les autres chiffres de cette colonne représentent les produits du volume de la pipette par le nombre de ses remplissages. Ainsi, $9{\cdot}95 = 1{,}99 \cdot 5$, etc.

Tableau 6

Tableau des corrections de la burette

Lectures sur la burette (ml)	Corrections (ml)
2	—0,03
4	—0,02
6	—0,02
8	—0,01
10	+0,01
	etc.

§ 54. Préparation des solutions titrées

On appelle solutions titrées les solutions de concentration (titre) exactement connue. Il existe deux méthodes de préparation des solutions titrées.

1. On met sur une balance analytique une prise d'essai déterminée d'un corps correspondant, on la dissout dans un matras jaugé et, en ajoutant de l'eau, on amène le volume de la solution jusqu'au trait de repère. Connaissant le poids du corps dissous (g) et le volume de la solution obtenue (V), il est facile de calculer le titre de cette dernière. Il est évidemment égal à:

$$T = \frac{g}{V} \text{ g/ml}$$

On appelle *solutions préparées* les solutions titrées obtenues de cette manière.

Il est évident que la méthode (qui vient d'être décrite) de la préparation des solutions titrées est loin d'être toujours applicable. On ne peut l'utiliser pour la préparation des solutions titrées de corps tels que HCl, NaOH, etc. En effet, la concentration exacte des solutions aqueuses de HCl reste toujours inconnue. Par conséquent, même si l'on prend une prise d'essai précise de cette solution, il est impossible de calculer combien elle contient de grammes de chlorure d'hydrogène. Il en est de même de NaOH qui absorbe avidement la vapeur d'eau et CO_2 de l'air, ce qui modifie son poids. Pour cette raison, la quantité de NaOH que renferme une prise d'essai prélevée ne pourra pas non plus être exactement connue.

On déduit de ces exemples qu'on ne peut préparer des solutions titrées par la méthode susdite que pour les corps qui répondent à une série d'exigences citées plus bas.

Le corps doit être chimiquement pur, c'est-à-dire qu'il ne doit pas contenir d'impuretés dans des quantités telles qu'elles puissent influencer la précision des analyses (pas plus de 0,05 à 0,1 %).

La composition du corps doit strictement correspondre à sa formule. Par exemple, les hydrates cristallisés doivent contenir une quantité d'eau égale à celle qui correspond à leur formule.

Le corps doit être stable lorsqu'on le conserve à l'état solide ou dans la solution sinon la correspondance entre la formule et la composition, dont il était question ci-dessus, ne serait plus exacte.

Il est préférable de choisir les corps dont l'équivalent-gramme soit le plus grand possible, ce qui permet d'augmenter la précision dans la détermination de la normalité de la solution*.

Les corps qui répondent aux exigences indiquées s'appellent *substances de base* étant donné que c'est en les utilisant qu'on établit le titre de tous les autres corps.

2. Si un corps ne satisfait pas aux exigences susmentionnées on commence par préparer sa solution dont la normalité est approximativement égale à celle demandée. En même temps, on prépare une solution titrée d'une substance de base convenable, en opérant comme cela a été décrit plus haut. Ensuite, après avoir titré l'une des solutions indiquées par l'autre, et connaissant la concentration de la solution de la substance de base, on calcule la concentration (titre) exacte de la solution du corps considéré.

Ainsi, par exemple, le titre d'une solution de NaOH peut être déterminé à la suite du titrage par cette dernière d'une solution d'acide oxalique. Celui-ci, étant un corps cristallin, peut être obtenu par recristallisation à l'état chimiquement pur (correspondant strictement à sa formule $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). En raison de cela, le titre de sa solu-

* Au sujet de l'équivalent-gramme et de la normalité, voir § 55.

tion peut être trouvé en divisant la valeur de la prise d'essai exacte par le volume de la solution.

Les solutions titrées dont on trouve le titre (comme dans le cas de NaOH) par voie de titrage ou d'analyse gravimétrique s'appellent *solutions titrées établies.*

Ceci permet de comprendre la grande importance des substances de base dans l'analyse volumétrique. Plus ces substances répondent aux exigences susmentionnées, d'autant plus exactement on pourra déterminer les titres des «solutions étalons » (c'est-à-dire des solutions titrées utilisées pour les dosages) et d'autant moins il y aura d'erreurs lors de ces dosages.

Il convient de remarquer qu'on ne détermine pas toujours les titres des solutions étalons d'après les substances de base. Par exemple, on peut également déterminer le titre d'une solution de NaOH en titrant cette solution par une solution de HCl dont le titre a été déterminé d'après une substance de base correspondante. Cette méthode est avantageuse pour cette raison qu'ainsi on diminue le nombre des substances de base nécessaires et, par conséquent, on ménage le temps dépensé à leur purification. Toutefois, cette méthode est moins précise parce que les erreurs tolérées lors de la détermination des divers titres s'additionnent.

On détermine parfois les titres en ayant recours à l'analyse gravimétrique de la solution. Par exemple, on peut déterminer le titre d'une solution de HCl d'après le poids du précipité de AgCl obtenu par action d'une solution de $AgNO_3$ sur un volume déterminé de HCl. De même, pour la détermination du titre d'une solution de H_2SO_4, on peut faire agir une solution de $BaCl_2$ sur un volume déterminé de H_2SO_4 et peser ensuite le précipité de $BaSO_4$ obtenu, etc.

Enfin, dans l'analyse des composés naturels ou des produits industriels, au lieu des substances de base on se sert le plus souvent de ce qu'on appelle *échantillons normalisés* c'est-à-dire des échantillons de la substance qu'on doit analyser à l'aide d'une solution titrée donnée dont la teneur en élément à doser est exactement connue. Par exemple, lors du dosage du manganèse dans les aciers, le titre d'une solution d'arsénite de sodium Na_3AsO_3, utilisée pour ce dosage, est déterminé d'après le poids d'une prise d'essai d'un échantillon normalisé d'acier ayant une teneur en manganèse exactement connue. En déterminant le titre d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, destinée au dosage du cuivre dans le bronze, on utilise un échantillon normalisé de bronze ayant une teneur en cuivre exactement connue, etc.

L'utilisation des échantillons normalisés pour la détermination des titres est commode pour la raison que toutes les opérations d'analyse qui précèdent le titrage sont analogues, qu'il s'agisse de la détermination du titre ou de l'exécution des analyses; les corps étrangers

présents dans la solution sont également les mêmes dans ces deux cas. Aussi, l'influence des opérations préalables et des corps étrangers ne se répercute-t-elle pas sur les résultats des analyses, et la précision de celles-ci augmente.

Ce qui a été dit au sujet de la détermination des titres d'après les échantillons normalisés illustre l'importance de l'une des règles fondamentales de l'analyse volumétrique: *les titres des solutions étalons doivent être déterminés dans la mesure du possible exactement dans les mêmes conditions que celles des analyses.*

En effet, à cette condition toutes les erreurs de dosage systématiques (p. 54) seront absolument identiques dans les deux cas et ne se répercuteront pas sur le résultat du dosage. Par exemple, on peut obtenir des résultats d'analyse tout à fait exacts en utilisant une pipette ou un matras jaugé mal étalonnés, si seulement on se sert de ces mêmes récipients pour déterminer le titre de la solution étalon. De cette manière, on peut même travailler sans vérifier les récipients de mesure jaugés. Toutefois, si au cours de ce travail la pipette ou le matras jaugé viennent à se briser, l'analyste doit à nouveau déterminer le titre des solutions. C'est pour se mettre à l'abri de ce genre d'éventualités qu'on recourt à la vérification des récipients de mesure avec lesquels on opère.

Pour obtenir des solutions titrées on se sert souvent en pratique de dits « fixanals » qu'on trouve dans le commerce sous forme de divers corps solides de quantité exactement pesée, ou sous forme de solutions titrées de volume exactement mesuré, qui sont scellés dans des ampoules de verre. Il s'agit de quantités ou de volumes indispensables à la préparation de 1 litre de solution titrée dont la normalité est exactement égale à 0,1 N. La préparation d'une solution titrée à partir d'un « fixanal » se ramène à porter quantitativement le contenu de l'ampoule dans un matras jaugé dont le volume est de 1 litre, à dissoudre ensuite le corps et à diluer la solution obtenue avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de repère. La méthode de transfert du corps de l'ampoule jusque dans le matras jaugé est indiquée sur la fig. 43. On place dans le col de ce dernier un entonnoir muni d'une pointe (destinée à percer le fond de l'ampoule fait de verre mince). Pour vider entièrement le corps de l'ampoule, on la perce ultérieurement (à l'aide d'une baguette de verre effilée) dans un creux qui se trouve dans sa partie supérieure. On rince soigneusement l'intérieur de l'ampoule (à l'aide d'un jet d'eau d'une pissette) à travers l'ouverture qui s'est formée de la manière décrite plus haut. On lave ensuite l'entonnoir, puis après l'avoir enlevé, on verse de l'eau jusqu'à ce que le volume du liquide contenu dans le matras atteigne le trait de repère.

Lorsqu'on détermine les titres ou réalise l'analyse, on peut procéder au titrage de deux manières différentes:

1. On dissout une prise d'essai de la substance de base (ou du corps à analyser) dans un matras jaugé; on la dilue dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci atteigne le trait de repère et on mélange soigneusement la solution. On prélève à l'aide d'une pipette différentes portions de la solution, qui contiennent une partie déterminée de la prise d'essai ou, comme on dit, une partie *aliquote*, puis on titre ces portions. Ce mode opératoire s'appelle *méthode de « pipettage »*.

2. On peut prendre différentes prises d'essai de la substance de base (ou du corps à analyser), et après avoir dissous chacune d'entre elles dans un volume d'eau quelconque, titrer entièrement les solutions ainsi obtenues. Ce mode opératoire s'appelle *méthode des « prises d'essai isolées »*.

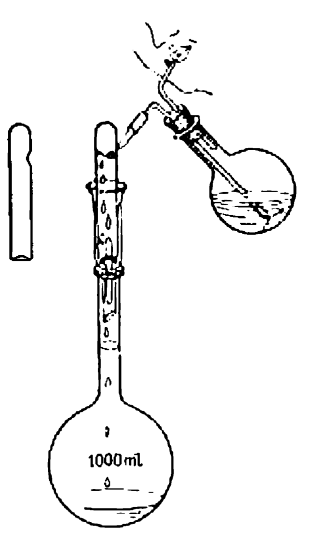


Fig. 43. Préparation d'une solution à partir d'un fixanal

Il n'est pas difficile de remarquer que la méthode des « prises d'essai isolées » au cours de laquelle on ne mesure qu'une seule fois le volume (avec une burette) doit fournir des résultats plus précis que la méthode de « pipettage » où l'on mesure trois fois le volume (au moyen d'un matras jaugé, d'une pipette et d'une burette)*. En ce qui concerne la méthode de « pipettage », son avantage principal consiste à pouvoir fixer plus facilement le point équivalent étant donné qu'on titre plusieurs fois des volumes *identiques* de la solution à titrer. En outre, cette méthode exige moins de temps par suite de la diminution du nombre des pesées.

§ 55. Normalité des solutions. Equivalent-gramme

En analyse volumétrique, on exprime souvent par titre les concentrations des solutions étalons, c'est-à-dire qu'on indique combien de grammes du corps dissous sont contenus dans 1 ml de solution. Il est encore plus commode d'exprimer ces concentrations par la normalité.

Comme on le sait, *on appelle normalité le nombre d'équivalents-grammes contenus dans un litre de solution.*

D'après cette définition, on voit que la notion de « normalité d'une solution » est étroitement liée à la notion «d'équivalent-gramme »

* Ce qui a été dit n'est juste toutefois qu'à condition qu'on ne soit pas contraint de prendre pour le titrage des prises d'essai trop petites ce qui augmente fortement l'erreur relative des pesées.

qui est particulièrement importante pour l'analyse volumétrique. Pour cette raison, examinons cette notion plus en détail.

On appelle *équivalent-gramme la quantité de grammes d'une substance dont l'action chimique équivaut à celle d'un atome-gramme (ou d'un ion-gramme) d'hydrogène lors de la réaction considérée.*

Pour trouver l'équivalent-gramme, il faut écrire l'équation de la réaction et calculer combien de grammes du corps à étudier correspondent à un atome-gramme ou à un ion-gramme d'hydrogène.

Par exemple, dans les équations:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

l'équivalent-gramme est égal à une molécule-gramme (36,46 g) de HCl et à une molécule-gramme de CH_3COOH (60,05 g), étant donné que ce sont précisément ces quantités des acides indiqués qui forment au cours de la réaction un ion-gramme d'hydrogène réagissant avec les ions hydroxyde de l'alcali. De la même manière, nous trouvons que les molécules-grammes de H_2SO_4 et de H_3PO_4 correspondent au cours des réactions:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

à deux (H_2SO_4) et à trois (H_3PO_4) ions-grammes d'hydrogène. Par conséquent, l'équivalent-gramme de H_2SO_4 est égal à $^1/_2$ molécule-gramme (49,04) et l'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal à $^1/_3$ molécule-gramme (32,66 g).

Comme on le sait, les molécules des diacides et des polyacides peuvent entrer en réaction non pas avec tous leurs atomes d'hydrogène susceptibles de passer à l'état d'ions, mais seulement avec une partie de ces atomes. On comprend que les valeurs de leurs équivalents-grammes doivent être alors différentes.

Ainsi, par exemple, en considérant que chaque molécule de H_3PO_4 ne cède lors de la réaction:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

que deux ions hydrogène, l'équivalent-gramme de cette molécule ne représente évidemment plus $^1/_3$, mais $^1/_2$ molécule-gramme (49,00 g). De même, lors de la réaction:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

l'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal à une molécule-gramme de H_3PO_4 (97,99 g).

De cette manière, contrairement à la molécule-gramme, l'équivalent-gramme n'est pas un nombre constant, mais dépend de la réaction à laquelle participe le corps considéré. Pour cette raison dans la défi-

nition de l'équivalent-gramme, citée ci-dessus, il faut particulièrement faire attention aux termes: « *lors de la réaction considérée* ».

Etant donné qu'un ion-gramme de OH^- réagit avec un ion-gramme de H^+ et que, par conséquent, il est équivalent à ce dernier, on trouve d'une manière analogue l'équivalent-gramme des bases avec cette seule différence qu'il faut, dans ce cas, diviser les molécules-grammes de ces bases par le nombre d'ions OH^- réagissants. Par exemple, au cours des réactions suivantes:

$$KOH + CH_3COOH = CH_3COOK + H_2O$$
$$3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + HCl = CaOHCl + H_2O$$

les équivalents-grammes des bases sont respectivement égaux à une molécule-gramme de KOH, à $^1/_2$ molécule-gramme de $Ba(OH)_2$, à $^1/_3$ molécule-gramme de $Al(OH)_3$ et à 1 molécule-gramme de $Ca(OH)_2$.

Ayant pris connaissance de la détermination des équivalents-grammes des acides et des bases, passons maintenant à l'examen de la méthode de calculs des équivalents-grammes des oxydants et réducteurs (que l'on rencontrera également en oxydoréductimétrie). D'après les conceptions modernes, qui ont été scientifiquement formulées par L. Pissarjevski, les phénomènes d'oxydo-réduction consistent en une répartition des électrons entre les atomes ou les ions des substances participant à ces phénomènes. Cela veut dire que les atomes (ou les ions) du réducteur s'oxydent, c'est-à-dire qu'ils cèdent une partie de leurs électrons de valence, alors que les atomes (les ions) de l'oxydant sont réduits, c'est-à-dire qu'ils gagnent ces électrons.

Par exemple, dans la réaction:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$FeSO_4$ est un réducteur ou, plus précisément, ce sont les ions Fe^{++} qui, en cédant un électron, sont oxydés en ions Fe^{+++}:

$$Fe^{++} - 1e = Fe^{+++}$$

$KMnO_4$ est un oxydant ou, plus précisément, l'ion MnO_4^- qui entre dans sa composition et qui est réduit au cours de la réaction en ion Mn^{++} conformément au schéma* :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

* Il est également facile de conclure que la molécule de $KMnO_4$ gagne en effet au cours de la réaction 5 électrons, à partir du fait que la valence du manganèse s'abaisse au cours de la réaction en passant de +7 (dans $KMnO_4$) à +2 (dans $MnSO_4$); la diminution de la valence positive d'une unité se produit évidemment lors du captage d'un électron.

Comme les électrons ne restent pas libres, les atomes de l'oxydant doivent gagner au total autant d'électrons qu'en cèdent les atomes du réducteur. C'est cette condition qui détermine aussi bien les coefficients dans les équations des réactions d'oxydo-réduction que les rapports gravimétriques au cours de ces réactions. On en déduit que lors du calcul des valeurs des équivalents-grammes des oxydants et réducteurs, il convient également de partir de la quantité d'électrons gagnés ou cédés par une molécule de la substance au cours de la réaction.

On a indiqué ci-dessus qu'en cas d'oxydation de $FeSO_4$ (en milieu acide), la molécule de $KMnO_4$ gagne 5 électrons, c'est-à-dire autant d'électrons que pourraient capter 5 ions H^+. Par conséquent, un ion-gramme d'hydrogène est équivalent dans la réaction donnée à $^1/_5$ molécule-gramme de $KMnO_4$ (c'est-à-dire à 31,61 g). C'est cette valeur qui est l'équivalent-gramme d'oxydation du corps donné.

Par conséquent: *pour trouver l'équivalent-gramme d'oxydation, il faut diviser le poids moléculaire en grammes de l'oxydant par le nombre d'électrons fixés au cours de la réaction donnée par une molécule de cet oxydant.* On trouve de même l'équivalent-gramme de réduction des réducteurs avec cette unique différence que, dans ce cas, il s'agit non pas d'électrons gagnés mais d'électrons cédés par une molécule de ce réducteur. Par exemple, l'équivalent-gramme de réduction de $FeSO_4$ dans la réaction considérée est égal à sa molécule-gramme; en effet, celle-ci contient un ion de Fe^{++} cédant un électron.

Nous trouverons de même que lors de la réaction:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH = \downarrow 2MnO(OH)_2 + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

l'équivalent-gramme de réduction de $Cr_2(SO_4)_3$ est égal à $^1/_6$ molécule-gramme étant donné que chaque atome de chrome augmente son degré d'oxydation passant de $+3$ à $+6$, c'est-à-dire qu'il perd 3 électrons; une molécule de $Cr_2(SO_4)_3$ comporte deux atomes de Cr et, par conséquent, cette molécule cède au total 6 électrons. Quant à $KMnO_4$, son équivalent-gramme d'oxydation dans cette réaction est évidemment égal non plus à $^1/_5$, mais à $^1/_3$ molécule-gramme parce que le manganèse diminue son degré d'oxydation de $+7$ à $+4$, c'est-à-dire qu'il gagne 3 électrons. Par conséquent, la valeur de l'équivalent-gramme dépend de la réaction à laquelle participe le corps correspondant aussi lorsqu'il s'agit de réactions d'oxydo-réduction.

Il est également indispensable de distinguer les équivalents-grammes d'oxydation ou de réduction de divers corps de leurs équivalents-grammes dans les réactions d'échange. Par exemple, l'équivalent-gramme de réduction de $FeSO_4$, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, est égal à sa molécule-gramme. Au contraire, dans les réactions d'échange:

$$FeSO_4 + 2NaOH = \downarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

ou

$$FeSO_4 + BaCl_2 = FeCl_2 + \downarrow BaSO_4$$

l'équivalent-gramme de $FeSO_4$ est égal ici à $^1/_2$ molécule-gramme.

De pair avec l'équivalent-gramme, on se sert souvent en chimie analytique de la notion d'équivalent-milligramme. *L'équivalent-milligramme* (*équivalent-mg*) est égal à la millième partie de l'équivalent-gramme (E : 1000); *il représente le poids équivalent de la substance exprimé en milligrammes.* Par exemple, 1 équivalent-g HCl est égal à 36,46 g, tandis que 1 équivalent-mg de celui-ci représente 36,46 mg. De même, les équivalents-g de H_2SO_4 et de NaOH sont respectivement égaux à 49,04 g et 40,00 g, tandis que les équivalents-mg sont égaux aux mêmes quantités exprimées en milligrammes.

De la notion d'équivalent en tant que quantité équivalente chimiquement on déduit que les équivalents-grammes et les équivalents-milligrammes représentent exactement les poids des corps avec lesquels ces derniers entrent en réaction. Par exemple, pour neutraliser un équivalent-g de n'importe quel acide, il sera consommé 1 équivalent-g de n'importe quelle base; pour la précipitation de 15 équivalents-g de $AgNO_3$, on aura besoin exactement d'autant d'équivalents-g de n'importe quel chlorure soluble, etc.

Il est évident que lors du titrage, on utilise les mêmes quantités d'équivalents-grammes (ou d'équivalents-milligrammes) du corps à titrer et du corps qui sert à titrer pour autant qu'on termine le titrage au point équivalent. C'est sur cette égalité qu'est basé le calcul des résultats des déterminations volumétriques quand on exprime la concentration des solutions par leur normalité (voir § 56).

Les solutions qui contiennent un équivalent-gramme de la substance par litre sont dites normales (ou mononormales). Ainsi, une solution mononormale d'acide sulfurique contient 98,08 : 2 = 49,04 g de H_2SO_4 par litre; une solution mononormale de permanganate contient 158,04 : 5 = 31,61 g de $KMnO_4$, etc. Il est évident que 1 équivalent-mg des corps indiqués, représentant 0,001 équivalent-g, est renfermé dans 1 ml des solutions mononormales de ces corps. Par conséquent, *la normalité d'une solution indique combien d'équivalents-grammes de la substance sont contenus dans 1 litre ou combien d'équivalents-milligrammes de celle-ci sont renfermés dans 1 ml de solution.*

Les solutions mononormales sont peu avantageuses quand il s'agit d'atteindre les buts visés par l'analyse volumétrique pour cette raison qu'elles sont trop concentrées. La dernière goutte de solution, ajoutée lors du titrage, contiendrait évidemment une quantité assez grande du corps correspondant et, pour cette raison, l'erreur de titrage appelée *erreur de goutte* serait trop grande.

Cela concerne également les solutions deux fois plus diluées, c'est-à-dire les solutions semi-normales (0,5 N). On se sert beaucoup

plus souvent de solutions 10 fois plus diluées, décinormales (0,1 N), ou même 50 fois plus diluées, deuxcentinormales (0,02 N). Les premières contiennent 0,1 équivalent-g, les deuxièmes renferment 0,02 équivalent-g de la substance correspondante par litre (ou la même quantité d'équivalents-milligrammes par ml).

La commodité de l'emploi de solutions exactement égales à 0,1 N ou à 0,02 N, etc., consiste en ce que *pour des normalités identiques des solutions les réactions se produisent entre des volumes égaux de celles-ci*. Par exemple, pour le titrage de 25,00 ml de solution 0,1 N d'une base quelconque, on utilisera exactement le même volume de solution 0,1 N de n'importe quel acide, etc.

Il n'est pas difficile de comprendre pourquoi il en est ainsi. Un ml de solution 0,1 N d'une substance quelconque contient 0,1 équivalent-mg, 25 ml renferment $0{,}1 \cdot 25 = 2{,}5$ équivalent-mg. Puisque au cours du titrage, on dépense pour la réaction une quantité identique d'équivalents-milligrammes des deux corps réagissants, cette réaction doit avoir lieu entre des volumes égaux de solutions 0,1 N de ces corps. La même chose se vérifie lorsqu'on prend des solutions de normalité identique pour faire se dérouler la réaction.

Si la normalité des solutions est différente, on dépense lors du titrage un volume de solution, ayant la normalité la plus importante, d'autant de fois plus faible que la normalité de ladite solution est plus grande. Par exemple, pour neutraliser 20 ml de solution 0,1 N d'acide, on utilise 20 ml de solution 0,1 N de base (ou 10 ml de solution 0,2 N ou 5 ml de solution 0,4 N, etc.). Par conséquent, *les volumes des solutions dépensés lors du titrage sont inversement proportionnels à leur normalité*. Si l'on désigne respectivement par V_1 et N_1 le volume et la normalité de l'une des solutions et par V_2 et N_2 le volume et la normalité de l'autre solution, on peut écrire:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{ou} \quad N_1V_1 = N_2V_2$$

Autrement dit, le *produit du volume d'une solution, utilisée pour titrage, par sa normalité est une valeur constante pour les deux substances qui réagissent*. On le voit à partir de ce que les produits N_1V_1 et N_2V_2 représentent les quantités d'équivalents-milligrammes, utilisées pour titrage, des deux substances réagissantes. Pour cette raison, les valeurs de ces produits doivent être égales.

Bien qu'il soit très commode de se servir des solutions de normalité déterminée, on emploie pourtant en pratique, de pair avec celles-ci, des solutions dites *empiriques*. Les concentrations de ces dernières ne dépendent pas des valeurs de l'équivalent-gramme; elles sont déterminées par quelque considération à caractère pratique.

Par exemple, en prenant une solution titrée donnée pour des déterminations en série d'un élément quelconque, il est rationnel de choisir

la concentration de cette solution de manière que 1 ml de celle-ci corresponde exactement à 0,01 g ou 0,001 g, etc., de l'élément à doser*. On peut alors trouver immédiatement le poids en grammes de l'élément à doser d'après le volume d'une solution, utilisé lors du titrage.

Il est encore plus facile d'établir la concentration d'une solution étalon telle que le volume dépensé de celle-ci (pour une prise d'essai donnée de la substance étudiée) indique la teneur p. cent en substance ou en élément correspondant de cette dernière. Il est évident que l'utilisation des solutions empiriques au cours des analyses en série présente de grands avantages, ce qui fait qu'on se sert souvent de ces solutions dans les laboratoires d'usines.

§ 56. Calculs des dosages volumétriques

Examinons le développement du calcul des résultats des dosages volumétriques dans les différentes méthodes adoptées pour exprimer la concentration des solutions étalons. Commençons par la méthode la plus employée, celle qui est basée sur l'utilisation de solutions d'une normalité déterminée.

Calcul opéré en exprimant les concentrations par leur normalité. Le développement des calculs est différent suivant la méthode dont on se sert lors du dosage, c'est-à-dire suivant la méthode de « pipettage » ou celle des « prises d'essai isolées » (p. 239).

C a l c u l d ' a p r è s l a m é t h o d e d e p i p e t t a g e. Combien y avait-il de $Ba(OH)_2$ si, après dissolution de ce corps dans un matras jaugé de 250 ml, et après dilution de la solution obtenue par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère, on a utilisé 22,40 ml de solution 0,09884 N de HCl pour titrer 20 ml de ladite solution?

On a dit ci-dessus que le produit des volumes par les normalités doit avoir une valeur identique pour les deux solutions qui réagissent lors du titrage. Par conséquent, si l'on désigne par N la normalité de la solution de $Ba(OH)_2$, on peut écrire:

$$20,00N = 22,40 \cdot 0,09884$$

d'où

$$N = \frac{22,40 \cdot 0,09884}{20,00} = 0,1108$$

Si la solution de $Ba(OH)_2$ était une solution titrée étalon, c'est-à-dire si elle était nécessaire uniquement pour le titrage d'autres solutions quelconques, le résultat obtenu caractériserait entièrement la concentration de cette solution et on pourrait ne plus faire aucun autre calcul.

* Les concentrations des solutions empiriques sont en général exprimées par ce qu'on appelle « titre correspondant à la substance à doser ». Cette méthode d'expression des concentrations et les calculs liés à son application seront examinés au § 56 (p. 248).

Mais dans le cas considéré, il faut savoir quelle est la quantité de $Ba(OH)_2$ contenue dans 250 ml de solution étudiée. Pour cela, on peut calculer le titre de $Ba(OH)_2$, après avoir établi sa normalité, et multiplier ce titre par 250.

Etant donné que l'équivalent-gramme de $Ba(OH)_2$ est égal à M : 2, c'est-à-dire à 85,68 g, un litre de solution 0,1108 N contient 0,1108 · 85,68 g de $Ba(OH)_2$. Par conséquent, le titre de la solution de $Ba(OH)_2$ est égal à:

$$T_{Ba(OH)_2}=\frac{0,1108\cdot 85,68}{1000}=0,009491 \text{ g/ml}$$

250,0 ml de cette solution contiennent:

$$Q=V\cdot T=250,0\cdot 009491=2,373 \text{ g de } Ba(OH)_2$$

Il n'est pas obligatoire ici de calculer le titre, on peut trouver seule la quantité de $Ba(OH)_2$, contenue dans 250 ml (c'est-à-dire dans 0,25 l) de solution de la manière suivante:

$$Q=0,1108\cdot 85,68\cdot 0,2500=2,373 \text{ g}$$

On doit faire ce genre de calcul avec la précision nécessaire. Comme la mesure des volumes au moyen d'une burette est faite avec une précision allant jusqu'à des centièmes de millilitre (on obtient dans ce cas des nombres à 4 chiffres significatifs, par exemple 18,76 ml ou 24,60 ml, etc.), les valeurs calculées pour la normalité, le titre, la quantité de l'élément à doser, etc., doivent également contenir 4 chiffres significatifs.

Dans l'exemple donné, il serait impossible d'arrondir la valeur de la normalité (0,1108) jusqu'à 0,111 ou la valeur du titre (0,009491) jusqu'à 0,0095 étant donné que cela diminuerait la précision du dosage. De même, il n'y aurait pas de raison d'écrire dans le résultat définitif de l'analyse 2,373 au lieu de 2,3735,parce que dans ce cas non seulement le dernier chiffre serait incertain, mais également l'avant-dernier (voir § 15).

Calcul d'après la méthode des prises d'essai isolées. 1. Quels sont la normalité et le titre d'une solution de NaOH si, lors du titrage par cette solution d'une prise d'essai de 0,1590 g d'acide oxalique $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ chimiquement pur (dissous dans un volume arbitraire d'eau) on a dépensé 24,60 ml de solution donnée?

Il est évident qu'on ne peut déjà plus utiliser l'équation $N_1V_1=$ $=N_2V_2$ pour la résolution du problème examiné parce qu'on ne connaît que le volume d'une des solutions (NaOH); au lieu de savoir quelle est la normalité de la solution d'acide oxalique, on n'est informé que du poids de sa prise d'essai. Etant donné que pour tous les titrages, on utilise une quantité identique d'équivalents-grammes des deux corps qui réagissent, il faut calculer le nombre d'équivalents-

grammes de NaOH et de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ et rendre ces nombres égaux. On obtiendra alors une équation à partir de laquelle il sera facile de déterminer la normalité recherchée de la solution de NaOH.

Dans la réaction donnée, l'acide oxalique se transforme en un sel neutre $Na_2C_2O_4$, c'est-à-dire il se comporte ici comme un diacide. Par conséquent, l'équivalent-gramme de l'acide oxalique est égal à $^1/_2$ molécule-gramme de ce dernier, c'est-à-dire à 63,03 g. La prise d'essai d'acide oxalique prélevée contient 0,1590 : 63,03 équivalent-g. D'autre part, si la normalité recherchée de la solution de NaOH est égale à N, cela signifie que 1 litre de cette solution renferme N équivalent-g et 1 ml contient N : 1000 équivalent-g de NaOH.

Par conséquent, 24,60 ml de solution de soude caustique, utilisés pour le titrage, contiennent:

$$\frac{24,60 \cdot N}{1000} \text{ équivalent-g de NaOH}$$

Etablissons l'équation:

nombre d'équivalent-g de NaOH = nombre d'équivalent-g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
c'est-à-dire:

$$\frac{24,60 \cdot N}{1000} = \frac{0,1590}{63,03}$$

En résolvant cette équation nous obtenons:

$$N = \frac{0,1590 \cdot 1000}{24,60 \cdot 63,03} = 0,1026$$

de sorte que la concentration de la solution de NaOH est égale à 0,1026 N. De là, on déduit facilement le titre de NaOH. Il est égal à:

$$T_{NaOH} = \frac{0,1026 \cdot 40,00}{1000} = 0,004104 \text{ g/ml}$$

2. Combien y avait-il d'acide acétique dans une solution si on a pris pour la titrer 20,50 ml de solution 0,1145 N de NaOH?

En raisonnant comme précédemment, nous trouverons qu'on a utilisé pour le titrage:

$$\frac{20,50 \cdot 0,1145}{1000} \text{ équivalent-g de NaOH}$$

Il y avait autant d'équivalents-grammes d'acide acétique. Etant donné que l'équivalent-gramme d'acide acétique est égal à 60,05 g, on a:

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{20,50 \cdot 0,1145 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ g}$$

Parfois, lors du calcul des résultats des analyses, il est pratique de refaire le calcul du volume consommé d'une solution donnée en le

convertissant en un volume équivalent d'une solution 1 N de la même substance. Pour opérer ce genre de conversion, il faut *multiplier le volume d'une solution donnée par sa normalité.*

Par exemple, si on a dépensé pour le titrage de la solution d'une base quelconque 20 ml de solution 0,25 N de HCl, cela équivaut à l'utilisation de 20,00 · 0,25 = 5 ml de solution d'acide chlorhydrique (1 N), quatre fois plus concentrée.

Calcul opéré en exprimant les concentrations par le titre de la solution. Un des exemples de calculs des résultats d'analyse, lorsque les concentrations sont exprimées par le titre de la solution, a déjà été cité (p. 13). Examinons encore un exemple semblable.

Combien de grammes de H_2SO_4 sont contenus dans 500 ml de solution si on a pris 22,80 ml de solution de NaOH (dont le titre est égal à 0,004257 g/ml) pour titrer 25 ml de solution donnée?

La quantité de NaOH, utilisée pour la réaction, est égale à:

$$Q_{NaOH} = T_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0{,}004257 \cdot 22{,}80 \text{ g}$$

1 équivalent-g (40,00 g) de NaOH réagissant avec 1 équivalent-g (49,04 g) de H_2SO_4, on peut écrire:

49,04 g de H_2SO_4 correspondent à 40,00 g de NaOH
x — — H_2SO_4 — — 0,004257·22,80 — — NaOH

$$x = \frac{49{,}04 \cdot 0{,}004257 \cdot 22{,}80}{40{,}00} = 0{,}1190 \text{ g}$$

On a ensuite:

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0{,}1190}{25{,}00} = 0{,}004758 \text{ g/ml}$$

$$Q_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \cdot 500{,}0 = 0{,}004758 \cdot 500{,}0 = 2{,}380 \text{ g}$$

La méthode de calcul qui vient d'être examinée est moins pratique que les autres et, pour cette raison, on ne l'utilise presque pas actuellement.

Calcul opéré en exprimant les concentrations par le titre correspondant à la substance à doser. Au cours des analyses en série, il est extrêmement pratique d'exprimer la concentration des solutions étalons non pas par la normalité ou le titre mais par ce qu'on appelle *titre correspondant à la substance à doser*, étant donné que cela facilite considérablement les calculs.

Par exemple, le titre de la solution étalon de $AgNO_3$ employée lors des dosages en série de Cl^-, est en général exprimé d'après le chlore, c'est-à-dire qu'on indique combien de grammes de Cl^- réagissent avec 1 ml de solution de $AgNO_3$.

Connaissant la normalité de la solution, il est très facile de passer à son titre correspondant à la substance à doser. Dans le cas considéré

si la normalité de la solution de $AgNO_3$ est égale, par exemple, à 0,1100, alors 1 ml de cette solution contient 0,1100/1000 équivalent-g de $AgNO_3$ et réagit avec la même quantité d'équivalents-grammes de Cl^-. Vu que l'équivalent-gramme de Cl^- est égal à 35,45 g, le titre recherché de $AgNO_3$ correspondant au chlore est égal à:

$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{0,1100 \cdot 35,45}{1000} = 0,003899 \text{ g/ml}$$

Si lors du dosage de Cl^- dans un corps quelconque, on a consommé pour titrer la solution, par exemple, 20 ml de solution donnée de $AgNO_3$, la solution à titrer contient:

$$x = T_{AgNO_3/Cl^-} \cdot V_{AgNO_3} = 0,003899 \cdot 20,00 = 0,07798 \text{ g de } Cl^-$$

On voit d'une manière évidente la commodité de ce procédé de calcul au cours des analyses en série; une fois calculé le titre de la solution étalon, correspondant à la substance à doser, on trouve la quantité de cette dernière par simple multiplication du titre par le volume de solution utilisé. Pour cette raison, cette méthode est très largement employée dans les laboratoires où l'on doit procéder à des dosages en série du même élément au cours d'un grand nombre d'essais. Au contraire, dans les cas où le dosage n'a pas un caractère de série, et lorsque la solution titrée considérée est utilisée pour le dosage non d'un seul mais de plusieurs éléments différents, il est plus facile de calculer les résultats des analyses à partir de la normalité de la solution.

Examinons encore quelques exemples de calcul en exprimant les concentrations par le titre correspondant à la substance à doser.

1. Le titre de la solution de $K_2Cr_2O_7$ est égal à 0,005000 g/ml. Calculer le titre $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ de cette solution correspondant au fer.

Les titres de la solution, exprimés en grammes des substances diverses, sont évidemment entre eux sous le même rapport que les valeurs des équivalents-grammes de celles-ci. Pour cette raison, on peut écrire:

$$\frac{T_{K_2Cr_2O_7/Fe}}{T_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{E_{Fe}}{E_{K_2Cr_2O_7}}$$

A partir des équations électroniques et ioniques concernant la réaction donnée (il s'agit des équations relatives au réducteur et à l'oxydant):

$$Fe^{++} - 1e = Fe^{+++}$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

on voit que* $E_{Fe} = A_{Fe} = 55,85$ g et $E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = 49,03$g.

* Ici A—masse atomique.

Par conséquent

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe}=T_{K_2Cr_2O_7}\cdot\frac{E_{Fe}}{E_{K_2Cr_2O_7}}=0,005000\cdot\frac{55,85}{49,03}=0,005696 \text{ g/ml de Fe}$$

2. Trouver le titre de $KMnO_4$ correspondant au fer si on sait qu'on a utilisé 20,00 ml de solution de $KMnO_4$ pour titrer une solution contenant 0,1170 g de Fe^{++}.

Si 20 ml de solution de $KMnO_4$ titrent 0,1170 g de Fe^{++}, 1 ml de cette solution peut titrer une quantité 20 fois moindre de Fe^{++}.

Par conséquent:

$$T_{KMnO_4/Fe}=\frac{0,1170}{20,00}=0,005850 \text{ g/ml de Fe}$$

3. Combien y avait-il d'acide acétique dans une solution donnée si l'on a dépensé pour titrer cette solution 20,50 ml de solution 0,1145 N de NaOH (p. 247)?

Trouvons tout d'abord le titre de la solution de NaOH correspondant à l'acide acétique:

$$T_{NaOH/CH_3COOH}=\frac{0,1145\cdot 60,05}{1000}$$

Cette quantité de CH_3COOH, exprimée en grammes, réagit avec 1 ml de solution de NaOH. Etant donné qu'on a utilisé en tout 20,50 ml de cette solution, la quantité recherchée d'acide acétique sera égale à:

$$Q_{CH_3COOH}=\frac{0,1145\cdot 60,05\cdot 20,50}{1000}=0,1410 \text{ g}$$

De cette manière, lors du calcul des résultats des analyses d'après la méthode des prises d'essai isolées, on peut trouver la quantité de l'élément à doser soit en calculant la quantité des équivalents-grammes d'une solution étalon, consommés pour le titrage, et en multipliant cette quantité par l'équivalent-gramme de la substance à doser, soit en convertissant la normalité d'une solution étalon en son titre correspondant à la substance à doser et en multipliant ce titre par le volume utilisé de la solution étalon. Les deux méthodes sont également pratiques et aboutissent à la même expression lors de la détermination de Q.

Il apparaît clairement de tout ce qui vient d'être dit que le titre correspondant à la substance à doser représente une valeur dans une certaine mesure analogue au coefficient d'analyse dans l'analyse gravimétrique. En effet, de même que le coefficient d'analyse indique à quelle quantité de la substance (ou de l'élément) à doser correspond un gramme du précipité pondéral, le titre correspondant à la substance à doser indique à quelle quantité de cette dernière correspond 1 ml d'une solution étalon donnée. D'une manière qui est tout à fait

analogue à celle par laquelle on trouve la quantité de la substance (ou de l'élément) à doser en multipliant le poids du précipité pondéral par le coefficient d'analyse, on calcule dans l'analyse volumétrique ladite quantité par multiplication du volume dépensé de la solution par son titre correspondant au corps à doser.

§ 57. Calculs pour la préparation et la dilution des solutions

Au § 56, on a examiné la méthode de calcul des résultats d'analyse. Outre ce genre de calculs, on doit parfois en exécuter d'autres pour préparer (ou diluer) des solutions, pour passer d'une méthode d'expression des concentrations à une autre, etc. Examinons plus en détail ces procédés de calculs.

Comme on le sait, *on entend par concentration d'une solution la quantité d'une substance dissoute dans l'unité de volume (ou l'unité de poids) de la solution.* On adopte en général en tant qu'unité de volume 1 litre, tout de même on exprime le plus souvent la quantité de la substance dissoute soit en moles (c'est-à-dire en molécules-grammes), soit en équivalents-grammes. Dans le premier cas, on obtient la concentration molaire ou la *molarité* de la solution; dans le deuxième cas, on établit sa *normalité.* Le passage de l'une de ces notions à l'autre n'offre pas de difficultés. Il faut simplement connaître quelle est la partie de la masse moléculaire que constitue l'équivalent de la substance correspondante. Examinons les exemples suivants.

Exemple 1. Quelle est la molarité d'une solution 0,3 N de $Al_2(SO_4)_3$?

S o l u t i o n. Ainsi que cela a été montré (p. 242), l'équivalent-gramme de $Al_2(SO_4)_3$ est égal à $^1/_6$ mole. Par conséquent, pour trouver combien de moles sont contenues dans 0,3 équivalent-g de ce sel, il faut multiplier 0,3 par $^1/_6$. De cette manière

$$M = N \cdot \frac{1}{6} = 0{,}3 \cdot \frac{1}{6} = 0{,}05$$

c'est-à-dire que la molarité de la solution donnée est égale à 0,05.

Exemple 2. Quelle est la normalité d'une solution 0,2 M de $Bi(NO_3)_3$?

S o l u t i o n. Etant donné que la molécule-gramme de $Bi(NO_3)_3$ correspond à 3 moles de HNO_3, c'est-à-dire à 3 ion-g de H^+, l'équivalent-gramme du sel est égal à $^1/_3$ mole. Par conséquent, une solution 1 M de cette substance correspond à 3 N, et la même solution 0,2 M est: $0{,}2 \cdot 3 = 0{,}6$ N.

Le fait que, outre les méthodes indiquées d'expression des concentrations, on utilise souvent, en pratique, les *concentrations exprimées en pourcentage,* entraîne une certaine complication dans les calculs liés à la concentration des solutions. Il convient de se souvenir que, sauf indication spéciale à ce sujet on entend *par concentration exprimée en pourcentage le nombre de parties (en poids) de la*

substance dissoute dans 100 parties (en poids) de la solution. Par exemple, l'expression « solution à 3% de NaCl » signifie que 100 g de cette solution contiennent 3 g de NaCl et 97 g d'eau.

Lors de la conversion de la concentration exprimée en pourcentage en concentration exprimée en molarité ou en normalité il est indispensable de tenir compte de la densité relative de la solution. Comme on le sait d'après la physique, il existe entre le poids du corps (P), sa densité relative (d) et son volume (V) la relation suivante:

$$P = V \cdot d \quad \text{ou} \quad V = \frac{P}{d}$$

Examinons des exemples numériques.

Exemple 3. Quelle est la normalité d'une solution à 20,0 % d'acide sulfurique ?

S o l u t i o n. Trouvons tout d'abord d'après l'*Appendice V*, la densité relative d'une solution à 20,0 % de H_2SO_4. Elle est égale (en chiffres ronds) à 1,14. Ensuite, calculons le volume occupé par 100 g de solution à 20,0 % de H_2SO_4

$$V = \frac{P}{d} = \frac{100}{1,14} = 87,7 \text{ ml}$$

Calculons maintenant combien 1 litre d'une solution à 20,0 % d'acide sulfurique contient de grammes de H_2SO_4:

87,7 ml contiennent 20,0 g de H_2SO_4

1 000 — — x — — H_2SO_4

d'où

$$x = \frac{1\,000 \cdot 20,0}{87,7} = 228 \text{ g}$$

Il reste à calculer combien d'équivalents-grammes représente la quantité trouvée de H_2SO_4. Etant donné que l'équivalent-gramme de H_2SO_4 est égal à la moitié du poids moléculaire en grammes, c'est-à-dire à 49,04 g, on a :

$$N = \frac{228}{49,04} = 4,65$$

De cette manière, une solution à 20,0 % d'acide sulfurique répond environ à 4,65 N. La molarité de la solution donnée est égale à : 4,65 : 2 = 2,32.

Lors de la préparation des solutions titrées des acides, par exemple d'une solution 0,1 N de HCl ou de H_2SO_4, on part des solutions correspondantes des acides concentrés. Dans ce cas, on calcule quel est le volume de l'acide correspondant, qu'il faut prendre pour obtenir un volume désiré de solution étalon, compte tenu de la densité relative de l'acide concentré et de la concentration exprimée en pourcentage, qui correspond à cette densité. Quand on a préparé la solution, on détermine son titre par les méthodes décrites au § 54. Nous allons prendre connaissance, dans l'exemple numérique suivant, de la méthode de calcul utilisée dans des cas semblables.

Exemple 4. Combien faut-il prendre de millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique de densité relative 1,84, contenant 96 % de H_2SO_4, pour préparer 5 litres d'une solution approximativement 0,1 N ?

S o l u t i o n. Calculons tout d'abord combien il faudra de grammes de H_2SO_4 anhydre pour préparer un volume désiré de solution 0,1 N. Étant donné que l'équivalent-gramme de H_2SO_4 est égal à $M: 2 \approx 49$ g et que 1 litre de solution 0,1 N contient 0,1 équivalent-g, la quantité totale de H_2SO_4 dont on a besoin est égale à:

$$x = 0{,}1 \cdot 49 \cdot 5 \approx 25 \text{ g}$$

Calculons ensuite quelle quantité d'acide sulfurique à 96 % contient la même quantité de H_2SO_4 anhydre:

100 g d'acide à 96 % contiennent 96 g de H_2SO_4

y — — — 96 % — 25 — — H_2SO_4

d'où

$$y = \frac{25 \cdot 100}{96} = 26 \text{ g}$$

Passons maintenant du poids trouvé de l'acide sulfurique à 96 % au volume de cet acide:

$$V = \frac{26}{1{,}84} = 14 \text{ ml}$$

Par conséquent, pour préparer 5 litres de solution approximativement 0,1 N d'acide sulfurique, il faut mesurer (avec une petite éprouvette graduée) près de 14 ml de H_2SO_4 concentré, de densité relative 1,84, et diluer cet acide concentré par de l'eau (*en versant l'acide dans l'eau !*) jusqu'à obtention de 5 litres.

Examinons maintenant quelques exemples de calculs pour diluer des solutions en les faisant passer d'une normalité à une autre ou d'une concentration en pourcentage à une autre.

Exemple 5. Jusqu'à quel volume faut-il diluer 50 ml de solution 2 N de HCl pour transformer cette solution en solution 0,3 N* ?

S o l u t i o n. Au § 55, on a montré que le produit du volume de la solution par sa normalité représente le nombre d'équivalents-milligrammes de la substance correspondante contenus dans la solution. Si on dilue celle-ci, son volume et sa normalité seront modifiés, mais le nombre total des équivalents-milligrammes de la substance dissoute restera constant. On en déduit que lors de la dilution de la solution, tout comme lors du titrage, il se justifie l'équation:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

En appliquant cette équation au cas considéré, nous obtiendrons:

$$V \cdot 0{,}3 = 50{,}0 \cdot 2$$

d'où

$$V = \frac{50{,}0 \cdot 2}{0{,}3} = 333 \text{ ml}$$

---

* Dans ce problème et dans ceux du même type, les concentrations (2 N et 0,3 N) sont considérées par convention comme des quantités exactes. On doit obtenir une réponse avec une précision suffisante pour être conforme à des buts pratiques (1 ml ou 0,1 ml).

Ainsi, pour transformer une solution 2 N de HCl en solution 0,3 N, il faut diluer par de l'eau 50,0 ml de solution 2 N jusqu'à ce qu'elle atteigne 333 ml.

Exemple 6. Quel est le volume de solution 1 N qui contient la même quantité de la substance dissoute que 30 ml de solution 0,2 N correspondante ?

Solution. Etant donné que la quantité de la substance est identique dans les deux solutions, le produit des volumes des solutions par leur normalité doit avoir la même valeur. Par conséquent :

$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0{,}2 \quad \text{et} \quad V = 6 \text{ ml}$$

Pour convertir la solution donnée de normalité connue en un volume équivalent de solution 1 N, il faut multiplier le volume donné de la solution par sa normalité.

Exemple 7. Quelles sont les proportions, en poids et en volume, de deux solutions d'acide nitrique, l'une à 54 % (densité relative 1,33) et l'autre à 14 % (densité relative 1,08), qu'il faut mélanger pour obtenir une solution à 20 % ?

Solution. Désignons le poids de la première solution par x et le poids de la deuxième par y. Le poids total du mélange sera égal à $(x + y)$ g. Calculons combien de grammes de HNO_3 pur (anhydre) contiennent x g de solution à 54 %. 100 g de cette solution contiennent 54 g, 1 g contient $\frac{54}{100}$ g et x g contiennent $\frac{54x}{100}$ g de HNO_3. Nous trouverons de même que y g de solution à 14 % contiennent $\frac{14y}{100}$ g de HNO_3 et que $(x + y)$ g de solution à 20 % (mélange) contiennent $\frac{(x+y)\,20}{100}$ g de HNO_3. Mais il reste autant de HNO_3 après le mélange qu'il n'en était au début. Par conséquent, on peut établir l'équation:

$$\frac{54x}{100} + \frac{14y}{100} = \frac{20(x+y)}{100}$$

ou

$$54x + 14y = 20x + 20y$$

En transformant cette équation, nous obtenons:

$$\frac{x}{y} = \frac{20-14}{54-20}$$

Le résultat trouvé montre que pour obtenir une solution à 20 % de HNO_3, il faut prendre 54—20 = 34 unités de poids d'acide à 14% pour 20—14 = 6 unités de poids d'acide à 54 %. A partir de ces rapports de poids, il est facile de passer aux rapports de volume. En effet, 6 g d'acide à 54 % occupent un volume de $\frac{6}{1{,}33} = 4{,}5$ ml; et 34 g d'acide à 14 % occupent un volume de $\frac{34}{1{,}08} = 31{,}5$ ml. Par conséquent, à chaque volume de 4,5 ml de HNO_3 à 54 %, il faut ajouter un volume de 31,5 ml de HNO_3 à 14 %.

Connaissant les rapports de volume entre les solutions mélangées, il est facile de calculer quel sera le volume de l'une des solutions, que l'on doit prélever afin de le mélanger à un volume donné de l'autre solution. Ainsi, pour 100 ml de HNO_3 à 54 %, il faudra prélever $\frac{31{,}5 \cdot 100}{4{,}5}$, c'est-à-dire 700 ml de HNO_3 à 14 %.

En pratique, lors du calcul des rapports de poids entre les solutions mélangées, on se sert d'un procédé graphique, extrêmement com-

mode, présenté sur le schéma ci-dessous:

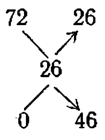
54 ↘ ↗ 6 (c'est-à-dire 20—14)
20
14 ↗ ↘ 34 (c'est-à-dire 54—20)

Comme on le voit d'après ce schéma, on écrit à gauche, l'une sous l'autre, les concentrations exprimées en pourcentage des deux solutions de base; au centre, on place la concentration finale du mélange obtenu; on place à droite, aux extrémités opposées des diagonales (c'est-à-dire en croix), les différences entre chacune des concentrations initiales et la concentration finale (ou bien le contraire); on soustrait chaque fois le plus petit nombre du plus grand. Chacune des différences obtenues montre la quantité en poids de celle des solutions dont la concentration exprimée en pourcentage est écrite sur la même ligne horizontale. Ainsi, dans le cas considéré, le schéma montre que pour 6 unités de poids d'acide à 54 %, il faut prendre 34 unités de poids d'acide à 14 %.

On peut se servir également du même procédé lors des calculs de dilution des solutions par de l'eau, la concentration en pourcentage, correspondant à l'eau, étant égale à 0. Tout ce qui vient d'être dit est illustré par deux exemples suivants.

Exemple 8. Quelle quantité d'eau faut-il ajouter à 100 ml d'acide sulfurique à 72 % (densité relative 1,63) pour le transformer en acide à 26 % ?

Solution. En se servant du procédé graphique décrit ci-dessus, nous trouvons les rapports de poids entre la solution d'acide à 72 % et l'eau:



Ainsi, pour 26 unités de poids de solution d'acide à 72 %, il faut prendre 46 unités de poids d'eau. Passons maintenant au rapport de volume:

$$V_{H_2SO_4} : V_{H_2O} = \frac{26}{1,63} : \frac{46}{1} = 16 : 46$$

Etablissons la proportion:

À 16 ml de H_2SO_4, il faut ajouter 46 ml de H_2O
— 100 ml — H_2SO_4, — — — x — — H_2O

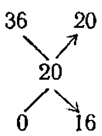
et définitivement:

$$x = \frac{46 \cdot 100}{16} \approx 290 \text{ ml}$$

Exemple 9. Quelle quantité d'eau faut-il ajouter à 200 ml d'acide chlorhydrique (densité relative 1,18) pour obtenir un acide dont la densité relative est 1,10 ?

S o l u t i o n. Ce problème est tout à fait analogue à celui examiné ci-dessus. L'unique différence consiste en ce que les concentrations exprimées en pourcentage ne sont pas données ici, et il faudra les trouver à l'*Appendice V*. D'après les données qui y sont citées, on voit que l'acide dont la densité relative est 1,18 contient 36 % de HCl, et que l'acide dont la densité relative est 1,10 renferme 20 % de HCl.

Ainsi nous pouvons écrire :



Par conséquent, pour 20 g de solution de HCl dont la densité relative est 1,18, il faut prendre 15 g d'eau. Passons aux volumes : nous obtiendrons pour HCl 20 : 1,18 = 17 ml et pour l'eau 16 ml.

Etablissons la proportion :

Pour 17 ml de HCl, il faut prendre 16 ml de H_2O
— 200 — — HCl, — — — x — — H_2O

et définitivement :

$$x = \frac{200 \cdot 16}{17} \approx 190 \text{ ml}$$

EXERCICES

(§§ 49-57)

1. Quel est le principe de l'analyse volumétrique et en quoi celui-ci diffère-t-il de l'analyse gravimétrique ?

2. 250 ml de solution de NaOH contiennent 10,00 g de cette substance. Quel est le titre de cette solution ?

R é p o n s e: $T_{NaOH} = 0{,}04000$ g/ml.

3. Qu'est-ce que le point équivalent du titrage et comment le détermine-t-on ?

4. Comme on le sait, l'iode élémentaire oxyde diverses substances, par exemple :

$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$

Compte tenu de ce que les solutions de I_2 sont de teinte brun foncé et que les ions I^- sont incolores, indiquer d'après quel indice on peut déterminer qu'on a atteint le point équivalent lors du titrage d'une solution de Na_2SO_3 par l'iode. Ne pourrait-on utiliser une solution d'amidon à titre d'indicateur afin d'obtenir une plus grande précision dans ce titrage ? Quel changement de coloration observera-t-on dans ce cas à la fin du titrage ?

5. Sur quoi est basée l'utilisation de Kr_2CrO_4 en tant qu'indicateur lors du titrage d'une solution de NaCl par une solution de $AgNO_3$?

6. Sur quoi est basé le titrage par voie conductimétrique des acides forts par les bases fortes ?

7. Quelles sont les exigences auxquelles doivent satisfaire les réactions utilisées pour le titrage ?

8. Donner une définition exacte des unités de capacité utilisées dans l'analyse volumétrique.

9. Pourquoi est-il indispensable de rincer les burettes et les pipettes en se servant de la solution avec laquelle on va les remplir ? Peut-on agir ainsi lors du travail avec des matras jaugés (prévus pour contenir un volume déterminé de la solution) ?

10. Pourquoi ne doit-on pas expulser en soufflant la dernière goutte de solution, restée dans la pipette ?

11. En faisant la lecture selon la burette, l'opérateur tenait son œil en dessous du niveau du ménisque. Quelle en sera l'influence sur le résultat de la mesure du volume ?

12. Lors de la vérification d'étalonnage d'une pipette de 25 ml, le poids de l'eau qu'on en a déversé se trouve être égal à 24,82 g (la moyenne de 3 essais). La température de l'eau est égale à 15°. Quel est le volume de l'eau vidée de la pipette ?

Réponse: 24,87 ml.

13. Le coefficient de dilatation du verre est égal à 0,000025. De combien diminuera la capacité d'un matras de 200 ml étalonné à 20°, si on mesure avec ce matras un volume de liquide ayant la température de 10° ?

Réponse: il diminuera de 0,05 ml (ou de 0,025 %).

14. Combien de grammes d'eau pèsera-t-on à 14° à l'aide de poids en laiton (densité relative du laiton: 8,4) lorsqu'on étalonnera un matras jaugé de capacité de 100 ml à 20° ? Quelle sera l'erreur (en pourcentage) si, lors de l'étalonnage, on pèse exactement 100 g d'eau?

Réponse: 99,80 g; + 0,2 %.

15. Pour préparer une solution titrée de carbonate de sodium, on a pris une prise d'essai de 1,3250 g de Na_2CO_3 chimiquement pur, on a dissous celle-ci dans un matras jaugé et on a dilué la solution obtenue par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne 250 ml. Calculer le titre de la solution préparée.

Réponse: $T_{Na_2CO_3} = 0,005300$ g/ml.

16. Quelles sont les substances dites « de base » et quelles sont les exigences auxquelles elles doivent satisfaire ?

17. Pour préparer une solution titrée d'acide sulfurique, on a dilué avec de l'eau 2,9 ml d'acide sulfurique (de concentration $\approx$96 %), de densité relative 1,84, jusqu'à ce que la solution atteigne 1 litre. Peut-on sur la base de ces données déterminer *exactement* le titre de la solution obtenue ?

18. Pour déterminer le titre d'une solution de H_2SO_4, préparée ainsi que cela a été décrit au problème précédent, on a titré 25 ml de solution de Na_2CO_3 (dont le titre est 0,005300 g/ml) en utilisant 24,50 ml de solution de H_2SO_4. Sachant que la réaction se déroule d'après l'équation:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

calculer le titre de la solution de H_2SO_4.

Réponse: $T_{H_2SO_4} = 0,005003$ g/ml.

19. Quel est le titre d'une solution de HCl si, lors de l'addition de 20,00 ml de solution de $AgNO_3$, on a obtenu 0,2868 g de AgCl ?

Réponse: $T_{HCl} = 0,003646$ g/ml.

20. Donner la définition des échantillons normalisés. Pourquoi est-il pratique de déterminer les titres des solutions étalons d'après les échantillons normalisés?

21. Pour quelles conditions le travail fait avec des récipients de mesure mal étalonnés n'aura-t-il pas de conséquences sur la précision des résultats des analyses?

22. Comment procède-t-on au dosage volumétrique d'après la méthode de pipettage ? D'après la méthode des prises d'essai isolées ?

23. Définir les notions : « équivalent-gramme », « équivalent-milligramme» et « normalité d'une solution ».

24. Quelle est la valeur des équivalents-grammes des acides, des bases et des sels dans les réactions suivantes :

$$HBr + NH_4OH = NH_4Br + H_2O$$
$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$$
$$Mg(OH)_2 + HCl = MgOHCl + H_2O$$
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2HCl + 2KCl$$

25. Quelle est la valeur des titres : a) des solutions 1,000 N de HBr, NH_4OH, $BaCl_2$; b) des solutions 0,1000 N de $Ca(OH)_2$, NaCl; c) d'une solution 0,02000 N de $K_2Cr_2O_7$, si les corps énumérés entrent en réactions indiquées au problème précédent ?

R é p o n s e : a) 0,08092 g/ml, 0,03505 g/ml, 0,1041 g/ml; b) 0,003705 g/ml, 0,005844 g/ml; c) 0,001471 g/ml.

26. Quels sont les équivalents-grammes des oxydants et réducteurs dans les réactions :

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$$
$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 6KBr + 8H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + \downarrow 3S$$
$$KClO_3 + 6HCl + 6FeCl_2 = 6FeCl_3 + KCl + 3H_2O$$

27. Que représente la quantité n dans la formule de calcul de l'équivalent-gramme

$$E = \frac{M}{n}$$

dans le cas : a) des réactions d'oxydo-réduction; b) des réactions d'échange ?

28. Quelle est la normalité des solutions contenant par litre : a) 4,0106 g de HCl; b) 4,8059 g de H_2SO_4 ?

R é p o n s e : a) 0,1100; b) 0,09797.

29. Trouver la normalité d'une solution de HCl si le titre de cette solution est égal à 0,003592 g/ml.

R é p o n s e : 0,09851.

30. Quel est le titre d'une solution 0,1205 N de H_2SO_4 ?

R é p o n s e : 0,005909 g/ml.

31. Combien y a-t-il de grammes de KOH dans 200 ml de sa solution 0,09200 N ?

R é p o n s e : 1,032 g.

32. Quels sont la normalité et le titre d'une solution de HNO_3 si on a utilisé 15 ml de solution 0,1200 N de NaOH pour titrer 20,00 ml de cette solution ?

R é p o n s e : normalité 0,09000; titre 0,005671 g/ml.

33. Combien y a-t-il de grammes de H_2SO_4 dans 5 litres de solution si on a utilisé 22,50 ml de solution 0,09500 N de KOH pour titrer 25,00 ml de solution de H_2SO_4?

R é p o n s e : 20,97 g.

34. Combien y a-t-il d'équivalents-grammes: a) dans une prise d'essai de 1,8909 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ chimiquement pur; b) dans 20 ml de solution 0,12 N de NaOH ?

Réponse: a) 0,03000; b) 0,0024.

35. Combien y a-t-il d'équivalents-milligrammes dans: a) une prise d'essai de 0,4240 g de Na_2CO_3 chimiquement pur; b) 50 ml de solution 0,20 N de H_2SO_4 ?

Réponse: a) 8,0000; b) 10.

36. Quels sont la normalité et le titre d'une solution de KOH si on a utilisé 26,00 ml de cette solution pour titrer une prise d'essai de 0,1560 g d'acide succinique $H_2C_4H_4O_4$ (diacide) chimiquement pur?

Réponse: N = 0,1016; T = 0,005700 g/ml.

37. Quel est le pourcentage de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ dans une préparation donnée d'acide oxalique si on a dépensé 25,60 ml de solution 0,09000 N de KOH pour titrer une prise d'essai de 0,1500 g de cette préparation dissoute dans un volume arbitraire d'eau?

Réponse: 96,79 %.

38. Expliquer la signification des expressions T_{HCl/Na_2CO_3} et $T_{Na_2CO_3/HCl}$. Indiquer à quels corps correspondent les poids en grammes de chacun des titres mentionnés ?

39. Pour titrer 0,0340 g de $AgNO_3$ on a pris 20,00 ml de solution de HCl. Trouver $T_{HCl/Ag}$.

Réponse: 0,001077 g/ml de Ag.

40. A quoi est égal $T_{HCl/CaO}$ si on a utilisé 27,65 ml de solution de HCl (voir le problème 39) pour titrer 0,1144 g de Na_2CO_3 ?

Réponse: 0,002189 g/ml de CaO.

41. Pour déterminer P_2O_5 libre dans le superphosphate, on titre H_3PO_4, contenu dans sa solution aqueuse, par NaOH; il se forme alors de NaH_2PO_4. A quoi est égal T_{NaOH/P_2O_5} si on utilise 25,15 ml de solution donnée de NaOH pour titrer 0,1035 g de $H_2C_2O_4$?

Réponse: 0,006486 g/ml de P_2O_5.

42. Quel est le pourcentage du fer dans un minerai si lors du titrage d'une solution de $FeCl_2$, obtenue à partir d'une prise d'essai de 0,2000 g de ce minerai, on a utilisé 20,00 ml de solution de dichromate à titre de $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0{,}006500$ g/ml ?

Réponse: 65,00 %.

43. Quels sont les titres d'une solution 0,09000 N d'acide sulfurique: a) d'après $Ba(OH)_2$; b) d'après NH_3; c) d'après N ?

Réponse: a) 0,007712 g/ml; b) 0,001533 g/ml; c) 0,001261 g/ml.

44. Calculer le nombre de grammes de Na_2CO_3 dans une solution (sachant que, pour titrer cette solution, on a pris 22,00 ml de solution 0,1200 N de HCl): a) d'après le calcul de la quantité utilisée d'équivalents-grammes de HCl; b) en déterminant T_{HCl/Na_2CO_3} :

$$E_{Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = \frac{106{,}0}{2} = 53{,}00$$

Réponse: 0,1399 g.

45. Quelle est la prise d'essai de Na_2CO_3 chimiquement pur qu'il faut prendre pour qu'on ait besoin de 20 à 30 ml de solution 0,1 N de H_2SO_4 pour titrer cette prise d'essai?

Réponse: environ de 0,11 à 0,16 g.

46. De combien de millilitres d'une solution 0,0200 N de $KMnO_4$ a-t-on besoin pour titrer 20,00 ml de solution 0,0300 N de $FeSO_4$?

Réponse: 30,00 ml.

47. De combien de millilitres d'une solution 0,02000 N de $KMnO_4$ a-t-on besoin pour titrer une solution de $FeSO_4$ contenant 0,0200 g de fer?

Réponse: 17,9 ml.

48. Quelle est la prise d'essai de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ chimiquement pur qu'il faut prendre pour qu'après dissolution de celle-ci et après dilution de la solution jusqu'à 250,0 ml dans un matras jaugé on obtienne une solution telle que pour chaque millilitre il se dépose (en présence de NH_4OH) 1,0 mg de Ca^{++} à partir de solutions de sel de calcium ?

Réponse: 0,7863 g.

49. Quel est le titre d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ si 1,00 ml de cette solution, utilisé pour titrer une solution de $FeCl_2$ obtenue à partir d'une prise d'essai de 0,2000 g de minerai, correspond exactement à 0,5 % de fer ?

Réponse: $T_{K_2Cr_2O_7} = 0,000878$ g/ml.

50. Quelle est la normalité d'une solution à 40% de $CaCl_2$ dont la densité relative est 1,396 ?

Réponse: ~ 10 N.

51. Calculer la concentration molaire d'une solution à 10 % de NH_3 (densité relative 0,958).

Réponse: ~ 5,6 M.

52. Combien de millilitres d'une solution 2,00 N de HNO_3 faut-il prendre pour préparer 3 litres de solution 0,1000 N ?

Réponse: 150 ml.

53. A quel volume de solution 1 N de HCl sont équivalents à 23,8 ml de solution 0,20 N de HCl ?

Réponse: 4,8 ml.

54. Combien de millilitres d'une solution à 20 % de HCl (densité relative 1,098) faut-il prendre pour préparer 5 litres de solution 0,1 N ?

Réponse: 83 ml.

55. Combien de millilitres d'une solution à 10% de HCl (densité relative 1,047) faut-il ajouter à 50 ml de solution à 37,23 % (densité relative 1,19) pour obtenir une solution à 25 % de HCl ?

Réponse: 46 ml.

56. Combien d'eau faut-il ajouter à 200 ml de solution à 46% de HNO_3 (densité relative 1,285) si l'on veut transformer cette solution en une solution à 10 % ?

Réponse: 925 ml.

57. Combien d'eau faut-il ajouter à 1 litre de HNO_3 (densité relative 1,405) si l'on veut obtenir de l'acide nitrique dont la densité relative est 1,193 ?

Réponse: 1581 ml.

CHAPITRE V

MÉTHODE DE NEUTRALISATION

§ 58. Principe de la méthode de neutralisation

La méthode de neutralisation comprend tous les dosages volumétriques à la base desquels il y a une réaction de neutralisation:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

On peut d'après cette méthode, en se servant d'une solution titrée d'un acide quelconque, procéder à la détermination quantitative des bases (acidimétrie) ou, en se servant d'une solution titrée d'une base, on peut doser quantitativement les acides (alcalimétrie)*.

C'est aussi à l'aide de cette méthode qu'on procède à une série d'autres dosages volumétriques liés d'une manière ou d'une autre à une réaction de neutralisation, par exemple on opère le dosage de certains sels qui ont une réaction fortement basique par suite de l'hydrolyse (comme Na_2CO_3 et $Na_2B_4O_7$) et qui, pour cette raison, sont titrés par des acides; on réalise également la détermination de la dureté de l'eau, le dosage des sels d'ammonium, le dosage de l'azote dans des composés organiques, etc.

Les principales solutions titrées étalons utilisées dans ces cas sont des solutions d'acide (en général, HCl ou H_2SO_4) et une solution d'alcali (le plus souvent, NaOH ou KOH).

Ces corps ne satisfont pas aux exigences que l'on formule pour les substances de base; pour cette raison, on ne doit pas préparer des solutions titrées de ces corps à partir d'une prise d'essai précise dont on dilue la solution jusqu'à un volume défini. On doit déterminer leur concentration par titrage (ou par la méthode gravimétrique).

On utilise le plus souvent en tant que substances de base, lors de la détermination du titre des acides, le borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ou le carbonate de sodium Na_2CO_3. Ces derniers peuvent être pratiquement débarrassés de toutes leurs impuretés par recristallisation, et ils correspondent alors strictement à leurs formules. Leurs solutions, ainsi que cela a déjà été indiqué, ont une réaction fortement alcaline et peuvent être titrées par les acides.

---

* Voir le renvoi p. 222.

Pour déterminer le titre des bases, on utilise le plus souvent l'acide oxalique $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ou l'acide succinique $H_2C_4H_4O_4$. Ces deux acides sont des corps cristallisés solides. Après recristallisation, on peut également les obtenir à un état suffisamment pur, correspondant rigoureusement à leurs formules. Il est plus pratique d'employer l'acide succinique plutôt que l'acide oxalique (en tant que substance de base) vu que l'acide succinique ne contient pas d'eau de cristallisation, donc il n'y a pas lieu de craindre qu'il s'effleurisse durant la conservation.

On sait d'après le cours d'analyse qualitative que toute solution aqueuse, quelle que soit sa réaction, contient des ions H^+ et des ions OH^- par suite de la dissociation de l'eau. Le produit des concentrations des ions mentionnés garde une valeur constante (approximativement) à température constante*. A 22°, on a dans toute la solution aqueuse:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \tag{1}$$

Si la température augmente, la valeur du produit ionique de l'eau K_{H_2O} croît rapidement, ainsi que le montrent les données du *Tableau 7.*

Tableau 7

Produit ionique de l'eau (K_{H_2O}) à diverses températures

Température (°C)	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$	Température (°C)	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	$0{,}36 \cdot 10^{-7}$	40	$3{,}80 \cdot 10^{-14}$	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	$0{,}59 \cdot 10^{-7}$	50	$5{,}60 \cdot 10^{-14}$	$2{,}40 \cdot 10^{-7}$
20	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	$0{,}93 \cdot 10^{-7}$	60	$12{,}6 \cdot 10^{-14}$	$3{,}50 \cdot 10^{-7}$
22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	80	$34{,}0 \cdot 10^{-14}$	$5{,}80 \cdot 10^{-7}$
30	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	$1{,}37 \cdot 10^{-7}$	100	$74{,}0 \cdot 10^{-14}$	$8{,}60 \cdot 10^{-7}$

D'après la théorie de la dissociation électrolytique, les propriétés acides des solutions dépendent des ions H^+, et les propriétés alcalines des ions OH^-. Dans l'eau, ainsi que dans toutes les solutions aqueuses neutres, les concentrations en ces ions doivent être égales. Par conséquent, à 22°, ces concentrations sont égales à:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

* A vrai dire, ce n'est pas le produit des concentrations qui est constant, mais le produit des activités des ions H^+ et OH^-, à savoir:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O}$$

Dans les solutions acides:

$$[H^+] > [OH^-], \text{ c'est-à-dire } [H^+] > 10^{-7} \text{ et } [OH^-] < 10^{-7}$$

Dans les solutions basiques:

$$[OH^-] > [H^+], \text{ c'est-à-dire } [OH^-] > 10^{-7} \text{ et } [H^+] < 10^{-7}$$

Le rapport inversement proportionnel de la concentration en ions H^+ à celle en ions OH^-, exprimé par l'équation (1), permet de caractériser quantitativement la réaction d'une solution quelconque en y indiquant la concentration d'un seul de ces ions, étant donné que par là même on détermine également la concentration de l'autre ion. Si, par exemple, la concentration en ions H^+ dans la solution est égale à 10^{-10} ion-g/l, la concentration en ions OH^- dans cette solution aura pour valeur:

$$10^{-14} : 10^{-10} = 10^{-4}$$

et la solution aura une réaction basique.

Pour caractériser les réactions des solutions, il est plus pratique, au lieu des concentrations en ions H^+ ou en ions OH^-, de se servir de leurs cologarithmes qu'on appelle l'indice d'hydrogène (pH) et l'indice d'hydroxyle (pOH). De cette manière* :

$$pH = -\log[H^+]; \quad pOH = -\log[OH^-]$$

Si l'on convertit en logarithmes l'équation (1) et si l'on change le signe des logarithmes, on obtiendra:

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

ou

$$pH + pOH = 14 \qquad (2)$$

La relation entre les concentrations en ions H^+ et en ions OH^- et les valeurs du pH et du pOH des solutions a été clairement illustrée par le *Tableau 8*.

De ce tableau, on déduit que: a) dans les solutions neutres le pH et également le pOH sont égaux à 7; b) dans les solutions acides le pH est inférieur à 7 et d'autant plus inférieur que la solution est plus acide; c) dans les solutions alcalines le pH est supérieur à 7 et

* Conformément à ce qui a été dit dans le renvoi p. 262 les valeurs du pH et du pOH sont plus précisément déterminées comme les cologarithmes des activités des ions H^+ et OH^-, c'est-à-dire

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \text{et} \quad pOH = -\log a_{OH^-}$$

Etant donné que le remplacement des activités des ions par leurs concentrations modifie très peu les valeurs du pH et que l'erreur qui provient de ces opérations n'influe sur aucun résultat, on se servira ultérieurement de l'indice ainsi modifié.

d'autant plus supérieur que la solution est plus alcaline; d) l'augmentation de pH d'une unité correspond à une diminution de 10 fois de la concentration en ions H^+.

Si l'on titre la solution d'un acide quelconque par la solution d'une base, les ions OH^- de cette base se combinent aux ions H^+ de l'acide et la concentration des ions OH^- diminue progressivement, tandis que le pH de la solution augmente. Pour une valeur déterminée du pH, on atteint le point équivalent, et l'addition de base doit être interrompue.

Lors du titrage de la solution d'une base par la solution d'un acide, les ions OH^- se combinent aux ions H^+; la concentration des ions H^+ dans la solution s'accroît progressivement et le pH de la solution diminue. Pour une valeur déterminée du pH, on atteint le point équivalent, et le titrage doit être arrêté à ce moment.

Tableau 8

Relation entre les valeurs de $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH et la réaction de la solution*

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Réaction
1	10^{-14}	0	14	↑
10^{-1}	10^{-13}	1	13	
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	Acide
10^{-4}	10^{-10}	4	10	
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	Neutre
10^{-8}	10^{-6}	8	6	
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	
10^{-11}	10^{-3}	11	3	Basique
10^{-12}	10^{-2}	12	2	
10^{-13}	10^{-1}	13	1	
10^{-14}	1	14	0	↓

* Les flèches verticales indiquent la direction suivant laquelle augmentent l'acidité et la basicité de la solution.

La valeur de pH au point équivalent dépend de la nature des corps qui réagissent (acides ou bases) et de leur concentration*.

Par exemple, le titrage d'un acide fort par une base forte se produit d'après le schéma:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Dans ce cas, au moment où l'on atteindra le point équivalent la quantité de base ajoutée sera égale à la quantité d'acide titrée, c'est-à-dire à ce moment il n'y aura dans la solution que le sel formé lors de la réaction (NaCl), sans aucun excès d'acide ou de base. Mais les sels des acides forts et des bases fortes ne sont pas hydrolysables et, pour cette raison, ils ont une réaction neutre (pH 7).

Par conséquent, dans le cas considéré, le pH doit aussi être égal à 7 au point équivalent. La même chose se passera évidemment lors du titrage de n'importe quel autre acide fort par une base forte quelconque, et inversement.

Toutefois, si l'on remplace l'acide fort par un acide faible, par exemple par de l'acide acétique, la réaction suivante se déroulera lors du titrage:

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O$$

Il y aura dans la solution au point équivalent un sel CH_3COONa dont l'hydrolyse a lieu d'après le schéma:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

Comme on le voit, *l'hydrolyse se présente comme l'inverse de la neutralisation. La réaction qui se déroule lors du titrage est dans ce cas réversible, elle ne peut pas se poursuivre jusqu'à la fin.* Une partie de l'acide et de la base, utilisés pour cette réaction, restera dans la solution à l'état libre. Au point équivalent les quantités de CH_3COOH et de NaOH libres seront évidemment équivalentes. En même temps que l'acide acétique (qui est principalement présent sous forme de molécules non dissociées de CH_3COOH) transmettra à la solution très peu d'ions H^+ libres, la soude caustique, dissociée presque à fond, créera une concentration beaucoup plus grande d'ions OH^- dans la solution.

Par conséquent, il faut terminer le titrage non pas à $pH = 7$, comme dans le cas de HCl, mais à $pH > 7$.

D'après l'équation ionique de l'hydrolyse, on voit très nettement que les solutions de sels formés par des acides faibles et des bases fortes doivent avoir une réaction alcaline. Par exemple, l'équation

* On exposera ultérieurement la méthode de calcul de la valeur de pH au point équivalent.

de l'hydrolyse

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

peut être recopiée ainsi:

$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

En omettant les ions Na^+ restés sans modifications nous obtiendrons en définitive:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

D'après l'équation ionique déduite, on voit que l'hydrolyse s'accompagne ici de l'accumulation d'ions OH^- et, pour cette raison, doit provoquer l'apparition d'une réaction alcaline de la solution.

De même, nous trouverons que lors du titrage des bases faibles par les acides forts, par exemple:

$$NH_4OH + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + H_2O$$

la réaction de la solution au point équivalent est déterminée par l'hydrolyse de NH_4Cl, qui provoque l'accumulation des ions H^+, ainsi qu'on le voit d'après l'équation ionique de l'hydrolyse:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Par conséquent, dans ce cas, le pH au point équivalent doit être inférieur à 7.

De tout ce qui a été dit, on peut déduire que, *suivant les cas, on est obligé d'achever le titrage avec des valeurs diverses du pH, qui dépendent de la nature des acides et des bases réagissants* (*et également de leurs concentrations*).

§ 59. Indicateurs utilisés dans la méthode de neutralisation

Comme on le sait, la réaction de neutralisation ne s'accompagne pas de modifications visibles telles que, par exemple, un changement de coloration de la solution. Pour cette raison, pour fixer le point équivalent, on ajoute à la solution titrée un indicateur approprié.

On a indiqué ci-dessus que lorsque le point équivalent est atteint, ce fait est signalé par l'établissement dans la solution d'une valeur déterminée du pH. Pour cette raison, on se sert à titre d'indicateurs (dans la méthode de neutralisation) de corps dont la couleur change en fonction de la valeur de pH. Parmi ces corps, on peut citer le tournesol, le méthylorange (hélianthine), la phénolphtaléine et beaucoup d'autres. La coloration de chacun d'entre eux change à l'intérieur

d'un domaine limité et bien déterminé des valeurs du pH. De plus, cet intervalle dépend exclusivement des propriétés de l'indicateur considéré et non de la nature de l'acide et de la base qui réagissent. Pour cette raison, le changement de couleur de l'indicateur se produit en règle générale non pas strictement au point équivalent, mais pour une valeur comprenant un certain écart par rapport à ce point. Cet écart entraîne une certaine erreur, appelée *erreur d'indicateur de titrage*. La valeur de cette dernière peut varier à l'intérieur de limites très larges en fonction de l'indicateur choisi et de la nature des bases et des acides réagissants. Lorsqu'on a choisi correctement l'indicateur, l'erreur ne dépasse pas les limites ordinaires des erreurs commises au cours de l'analyse et peut ne pas être prise en considération; au contraire, si l'indicateur n'a pas été choisi convenablement, l'erreur se trouve être très importante.

L'un des indicateurs couramment utilisés est le méthylorange (hélianthine) qui donne avec les bases une coloration jaune et avec les acides une teinte rose. Si, toutefois, on titre en sa présence une solution 0,1 N d'acide acétique par une solution 0,1 N de NaOH, l'indicateur vire du rose à l'orangé* dès le moment où 15 % seulement de CH_3COOH ont été neutralisés. L'erreur d'indicateur de titrage atteint dans ce cas une valeur énorme (85 %).

A première vue, il semble qu'il existe encore dans ce cas une possibilité d'obtenir un résultat d'analyse exact. Si, en effet, on peut déterminer avec précision combien on a utilisé d'alcali pour neutraliser 15 % d'un acide donné, il ne serait pas difficile de calculer sa quantité nécessaire pour neutraliser 100 % de cet acide.

Toutefois, en réalité les choses sont beaucoup plus compliquées puisque dans le cas considéré la couleur de l'indicateur ne change pas brusquement (c'est-à-dire par suite de l'addition d'une seule goutte d'alcali), mais qu'elle varie très lentement et progressivement. Ainsi donc, pour le titrage de 25 ml de solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution de NaOH de même concentration, il faut utiliser près de 4 ml de solution de NaOH pour que l'indicateur vire du rose à l'orangé. Cela rend évidemment le titrage de CH_3COOH par le méthylorange pratiquement inapplicable étant donné qu'il est impossible d'établir précisément à quel moment il faut terminer cette opération. Au contraire, si l'on procède au même titrage avec la phénolphtaléine comme indicateur, il se produit un changement brusque de coloration à la fin du titrage dès l'addition d'une seule goutte d'alcali, et alors l'erreur d'indicateur ne sera que de 0,02 % (c'est-à-dire ne dépassera pas les limites des erreurs commises au cours de l'expérience).

* On termine en général le titrage avec le méthylorange lorsqu'on a atteint une couleur orangée, intermédiaire entre le rose et le jaune.

D'après l'exemple examiné, on voit *quelle importance prend le choix correct de l'indicateur lors du titrage*. Pour s'orienter à bon escient dans ce problème fondamental de l'analyse volumétrique, il est tout d'abord indispensable de prendre connaissance de la théorie des indicateurs.

§ 60. Théorie des indicateurs

Il y a longtemps que les chimistes se sont rendu compte de toute l'importance des indicateurs pour l'analyse volumétrique. Toutefois, jusqu'à la fin du dernier siècle, les recherches sur les indicateurs avaient un caractère purement empirique et ne concernaient pas la nature des phénomènes physiques ou chimiques qui se produisent lors du changement de coloration. Ceci était dû à l'absence d'une théorie chimique générale qui aurait pu servir de base à l'élaboration d'une théorie des indicateurs et qui aurait permis d'examiner toute la masse des informations expérimentales d'un point de vue général.

La théorie satisfaisante se trouva être celle de la dissociation électrolytique de S. Arrhenius qui date de 1887. Sept ans à peine après son apparition (c'est-à-dire en 1894) Ostwald créa ce qu'on appelle *théorie ionique des indicateurs*.

Conformément à cette théorie, les *indicateurs utilisés dans la méthode de neutralisation sont des acides ou des bases organiques faibles dont les molécules non dissociées et les ions ont des colorations différentes*.

Par exemple, d'après cette théorie, le tournesol contient un acide spécial (azolitmine) dont les molécules non dissociées sont de couleur rouge et les anions sont bleus. Convenons de désigner tout acide d'indicateur par HInd et ses anions par Ind^-. On peut alors représenter la dissociation du tournesol par l'équation suivante:

$$\underset{\text{rouges}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{bleus}}{Ind^-}$$

Lors de la dissolution du tournesol dans l'eau, ses molécules non dissociées en présence d'ions donnent à la solution une coloration intermédiaire, c'est-à-dire violette. Si on ajoute à cette solution violette une goutte d'un acide, par exemple de HCl, l'équilibre, que nous avons signalé ci-dessus, sera déplacé à gauche. En d'autres termes, les ions H^+ introduits avec cet acide fixeront la majeure partie des anions Ind^- présents dans la solution pour en faire des molécules non dissociées HInd, et la solution rougira.

Au contraire, si l'on ajoute à la solution de tournesol une base, les ions OH^- fixeront les ions H^+ de l'indicateur en formant des molécules non dissociées de H_2O. A la suite de cela, l'équilibre de dissociation de l'indicateur se déplacera à droite, c'est-à-dire dans la direction de l'accumulation des anions Ind^-, et la solution bleuira.

Les deux formes de tournesol (c'est-à-dire les molécules HInd et les ions Ind^-) sont colorées. Ces indicateurs sont dits *bicolores*. Il existe également des indicateurs *unicolores* dont une forme est colorée et l'autre est incolore. On peut y classer par exemple la phénolphtaléine incolore dans ses solutions acides et qui a une coloration rouge dans ses solutions alcalines. Compte tenu de ce que la phénolphtaléine est un acide faible et que ses molécules non dissociées doivent s'accumuler dans les solutions acides, alors que ses anions le font dans les solutions basiques, on peut (sur la base de la théorie examinée ci-dessus) représenter ainsi le phénomène de dissociation de cet indicateur :

$$\underset{\text{incolores}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{rouges}}{Ind^-}$$

En partant de la théorie ionique des indicateurs, on peut expliquer d'une manière analogue le changement de coloration des indicateurs principaux.

Si l'on désigne les molécules non dissociées de ce genre d'indicateur par IndOH et les cations par Ind^+, la dissociation de l'indicateur dans les solutions sera représentée par le schéma :

$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-$$

Quand on ajoute une base à la solution, l'équilibre de dissociation de l'indicateur est déplacé à gauche, et la solution acquiert une coloration des molécules non dissociées IndOH. Lors de l'acidulation (c'est-à-dire en cas de fixation des ions OH^-) l'équilibre de dissociation est reculé à droite, et la solution acquiert la coloration des cations Ind^+.

Par conséquent, la théorie ionique des indicateurs explique très simplement et concrètement la cause du changement de coloration des indicateurs sous l'influence de l'introduction d'ions H^+ ou OH^-. Un avantage important de cette théorie est qu'elle permet aussi une interprétation quantitative.

Les recherches expérimentales ultérieures de plusieurs savants ont montré toutefois que cette théorie ne correspondait pas assez à la réalité. On a prouvé précisément que la coloration des composés organiques dépend de la structure de leurs molécules et que, par conséquent, cette coloration ne peut être modifiée qu'à la suite d'un regroupement intramoléculaire qui fait changer la structure de l'indicateur. A la suite de ces recherches, une autre théorie est apparue, appelée *théorie chromophorique des indicateurs*.

Cette théorie a reçu sa dénomination en raison de ce que la coloration des composés organiques est due à la présence dans leurs molécules de certains groupements atomiques (présentant des doubles liaisons) appelés *chromophores*.

Font partie des chromophores, par exemple, le groupement nitro*: O=N→ susceptible de se transformer en groupement: HO— N→, et le groupement azoïque: —N=N devenant dans certaines conditions le groupement =N —NH—, etc.

Le groupement quinonique est un chromophore très important. La formation du noyau quinonique à partir du noyau benzénique a lieu d'après le schéma:

noyau benzénique → noyau quinonique

Conformément à la théorie des chromophores, cette transformation est très souvent la cause du changement de coloration des indicateurs. Outre les groupements énumérés ci-dessus, quelques groupements *carbonyles* >C=0 très rapprochés l'un de l'autre, ou quelques groupements à double liaison, etc., appartiennent également aux chromophores.

La présence d'une autre espèce de groupements, appelés *auxochromes*, influe également sur la coloration des composés organiques. Contrairement aux chromophores, les auxochromes ne sont pas capables par eux-mêmes de colorer ces composés, mais en présence de chromophores ils renforcent l'action de ces derniers et par cela intensifient la coloration des composés organiques. Les principaux auxochromes sont les groupements —OH et $—NH_2$, ainsi que leurs dérivés, par exemple $—OCH_3$, $—N(CH_3)_2$, $—N(C_2H_5)_2$, etc.

Le changement de couleur des indicateurs est dû (conformément à la théorie des chromophores) à une transformation *isomère*, c'est-à-dire à un regroupement intramoléculaire qui modifie la structure de l'indicateur**.

Si lors de ce phénomène, les groupements (chromophores, auxochromes) qui influent sur la coloration apparaissent (ou disparaissent), cette coloration est à son tour modifiée. Il y a lieu de remarquer que la transformation des formes isomères les unes dans les autres est un phénomène réversible pour les indicateurs. Cette isomérie réversible s'appelle *tautomérie*, et les isomères correspondants sont appelés *tautomères*. Conformément à la théorie des chromophores, dans la

* On indique par une flèche dans les formules des composés organiques la liaison par coordinence.

** Rappelons qu'en chimie organique, on appelle *isomères* des corps composés ayant la même formule brute, mais une structure moléculaire différente, et qui, pour cette raison, se distinguent entre eux par leurs propriétés

solution de tout indicateur utilisé dans la méthode de neutralisation, il y a diverses formes tautomères de celui-ci, qui possèdent des colorations différentes et qui se trouvent en équilibre l'une par rapport à l'autre.

Illustrons la théorie examinée par l'exemple d'un indicateur, appelé paranitrophénol, dont la structure est considérablement plus simple que celle des autres indicateurs employés ordinairement dans la pratique. Dans ce cas, il se produit une transformation tautomère suivante:

incolore ⇄ jaune

Comme on le voit d'après le schéma présenté ci-dessus, cette transformation* consiste en ce que le noyau benzénique se transforme en noyau quinonique. C'est précisément la formation de celui-ci qui est la cause du changement de couleur du paranitrophénol dans la solution rendue alcaline. Lorsqu'on acidule la solution, l'équilibre entre les deux tautomères se déplace en sens contraire, et la solution jaune de l'indicateur devient incolore.

En partant de la théorie chromophorique, on peut expliquer de la même manière le changement de coloration des autres indicateurs**.

Il découle de tout ce qui a été dit que les théories ionique et chromophorique éclairent d'une manière absolument différente les phénomènes qui se produisent avec les indicateurs; à première vue, elles semblent incompatibles. Toutefois, ces théories ne s'excluent pas mutuellement, au contraire, elles se complètent d'une manière très heureuse.

En effet, on peut estimer qu'on a réussi à prouver que le changement de couleur des indicateurs est lié à la modification de leur structure. Pourquoi donc cette modification se produit-elle lors de l'addition d'un acide ou d'une base aux solutions? Pour expliquer cela, il faut

---

* On a indiqué par un pointillé dans la première formule que la transformation tautomère est une conséquence du passage (migration) de l'atome H du groupement hydroxyle vers un des atomes O du groupement NO_2. Les liaisons simples entre les atomes O et N et le noyau benzénique deviennent des liaisons doubles à la suite de ce phénomène. A son tour, ce passage provoque une nouvelle répartition des liaisons doubles à l'intérieur du noyau benzénique.

** Ceci sera examiné en détail lors de la description des indicateurs principaux.

recourir à la théorie ionique des indicateurs. D'une manière bien conforme à cette dernière, on voit que l'une des formes tautomères des indicateurs utilisés par la méthode de neutralisation (et parfois les deux formes) se trouve être soit un acide faible, soit une base faible, soit un corps amphotère. Ainsi, dans le cas du paranitrophénol, le tautomère jaune de celui-ci est un acide. Cela deviendra évident, si l'on tient compte de ce que le groupement —OH dans la molécule de ce tautomère fait partie d'un groupement $O \leftarrow \overset{\|}{N}—OH$, c'est-à-dire qu'il est lié à l'azote oxydé comme cela se passe dans les molécules des acides nitrique $(O \leftarrow \overset{\overset{O}{\|}}{N}—OH)$ ou nitreux $(O{=}N—OH)$. A l'analogie dans la structure doit correspondre une analogie dans les propriétés, qui consiste en ce que les trois composés sont doués de propriétés acides, c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles d'enlever dans les solutions aqueuses un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle sous forme d'ion H^+.

Par conséquent, dans la solution de paranitrophénol en même temps qu'il y a un équilibre (I) entre les deux tautomères, il doit également exister un équilibre de dissociation (II):

$$\underset{\substack{\text{incolore}\\(A)}}{\overset{O\leftarrow N=O}{\overset{|}{\underset{\overset{|}{OH}}{\bigcirc}}}} \;\underset{\rightarrow}{\overset{(I)}{\leftarrow}}\; \underset{\substack{\text{jaune}\\(B)}}{\overset{O\leftarrow N-OH}{\overset{\|}{\underset{\overset{\|}{O}}{\bigcirc}}}} \;\underset{\rightarrow}{\overset{(II)}{\leftarrow}}\; H^+ + \underset{\substack{\text{jaune}\\(C)}}{\overset{O\leftarrow N-O}{\overset{\|}{\underset{\overset{\|}{O}}{\bigcirc}}}}$$

La présence de ces équilibres permet de comprendre aisément le lien existant entre la réaction de la solution et la coloration de l'indicateur considéré.

Supposons, par exemple, qu'on a pris une solution jaune de paranitrophénol. Presque toute la quantité d'indicateur est présente dans la solution sous forme d'anions (*C*) qui se maintiennent en équilibre avec une petite quantité de molécules non dissociées du tautomère (*B*), et ces molécules sont en équilibre avec le tautomère (*A*). Si l'on ajoute à la solution un acide quelconque, l'équilibre (II) doit se déplacer à gauche. En d'autres termes, la plupart des anions de l'indicateur se combineront aux ions H^+ de l'acide pour former des molécules non dissociées du tautomère (*B*). Il est évident que cette transformation ne s'accompagne pas d'un changement de coloration

étant donné que la structure et, par conséquent, la coloration des ions et des molécules indiqués sont tout à fait identiques.

Pourtant, le phénomène d'augmentation de concentration du tautomère (*B*), qui apparaît, doit évidemment provoquer également le déplacement de l'équilibre (I) entre les deux formes tautomères de l'indicateur. La forme jaune (*B*) se transformera alors en forme incolore (*A*), et la solution se décolorera.

Au contraire, l'addition d'une base quelconque à la solution incolore de paranitrophénol provoquera la fixation des ions H^+ formés par le paranitrophénol, et le déplacement de l'équilibre (I) vers la droite suivi du déplacement de l'équilibre (II) également dans ce sens. A la suite de cela, les molécules de la forme (*A*) disparaîtront presque de la solution et les anions (*C*) s'y accumuleront; la coloration deviendra jaune.

De ce qui vient d'être dit il apparaît clairement qu'au cours du développement de la science, les deux théories se sont confondues en une seule *théorie iono-chromophorique des indicateurs.*

Il convient de tenir compte de ceci : l'équilibre de dissociation de l'indicateur s'établit pratiquement instantanément, tandis que le phénomène de transformation tautomère dure pendant un certain temps. Pour cette raison, le changement de couleur des indicateurs n'est pas toujours suffisamment rapide. Ce fait est l'une des preuves les plus convaincantes de l'existence de la transformation tautomère lors du changement de coloration de l'indicateur; ce fait serait tout à fait incompréhensible du point de vue de la théorie ionique des indicateurs. Il est évident qu'on ne peut utiliser dans l'analyse volumétrique que les indicateurs dont le changement de coloration se produit avec une vitesse suffisante.

Il convient de remarquer que le problème du rapport existant entre la coloration des composés organiques et leur structure n'a pas été encore définitivement éclairé*. Parallèlement à la théorie chromophorique, il en existe également d'autres, par exemple celle de la coordination ionique et celle du quinophénol.

A titre de conclusion, examinons quelques-uns des indicateurs colorés le plus couramment utilisés dans l'analyse.

Phénolphtaléine. Fait partie des indicateurs acides. L'un des trois noyaux benzéniques entrant dans sa molécule subit un regroupement quinonique; pour

* Les formules des indicateurs mentionnées ne reflètent pas avec suffisamment de précision la structure chimique réelle et les propriétés de ces corps. D'après les données actuelles, il est impossible, par exemple, de n'attribuer qu'à un seul des noyaux de la molécule d'indicateur une structure quinonique; la structure du groupement nitro ne correspond pas elle non plus à la formule mentionnée. Ces questions sont examinées plus en détail dans le cours de chimie organique.

cette raison, il s'établit un équilibre de la solution:

$$\text{incolore} \rightleftarrows \text{rouge} \rightleftarrows H^+ + \text{rouge}$$

(forme lactone avec $O=C-O$, $-OH$, $-OH$) incolore $\rightleftarrows$ (forme avec $COOH$, $-OH$, $=O$) rouge $\rightleftarrows$ $H^+ +$ (forme avec COO^-, $-OH$, $=O$) rouge

Lors de l'introduction des ions OH^- dans la solution, l'équilibre se déplace à droite, ce qui entraîne la modification de coloration de l'indicateur.

On utilise la phénolphtaléine sous forme de solutions à 0,1 % et à 1 % dans l'alcool à 50 %.

Tournesol. C'est un pigment colorant provenant de l'une des espèces de lichens (*Lacca musci*). Le principe actif du tournesol est l'azolitmine (de 4 à 5 %). La structure de l'azolitmine est inconnue.

Pour préparer une solution de tournesol, on traite d'abord plusieurs fois le produit du commerce par de l'alcool à 80 % à chaud, afin d'en extraire toutes les matières colorantes étrangères; on fait ensuite bouillir le résidu avec de l'eau. C'est cette teinture aqueuse que l'on utilise à titre d'indicateur.

Méthylorange (hélianthine). Fait partie des indicateurs basiques; plus exactement, il est amphotère étant donné que ses molécules contiennent en même temps un radical acide SO_3H et un radical basique $N(CH_3)_2$. Lors de la dissociation de la molécule de méthylorange, il se forme des ions amphotères (« ampholytes ») qui portent simultanément des charges positives et des charges négatives:

$$(H_3C)_2\overset{+}{N}=C_6H_4=N-NH-C_6H_4-SO_3^-$$

Les ions s'accumulent lors de l'acidulation de la solution et lui donnent une coloration rose. Lorsqu'on rend la solution alcaline, il se produit une interaction des ions amphotères mentionnés avec les ions OH^-, qui s'accompagne d'une modification de la structure de l'indicateur tandis que sa coloration passe du rose au jaune:

$$\underset{\text{rose}}{(H_3C)_2\overset{+}{N}=C_6H_4=N-NH-C_6H_4-SO_3^-} + OH^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{jaune}}{(H_3C)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3^-} + H_2O$$

On utilise le méthylorange sous forme d'une solution aqueuse à 0,1 %.

Méthylrouge. Fait également partie des indicateurs basiques. Le mécanisme du changement de sa coloration est le même que pour le méthylorange, il corres-

pond au schéma:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\overset{+}{N}=\langle\;\rangle=N-NH-\underset{COO^-}{\langle\;\rangle}+OH^- \rightleftarrows$$

rouge

$$\rightleftarrows \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>N-\langle\;\rangle-N=N-\underset{COO^-}{\langle\;\rangle}+H_2O$$

jaune

On utilise le methylrouge sous forme d'une solution à 0,2 % dans l'alcool à 60 %.

§ 61. Zone de virage des indicateurs

Le changement de coloration des indicateurs par la méthode de neutralisation se produit lors de l'introduction dans la solution d'ions H^+ ou H^-. L'introduction de ces ions modifie également le pH de la solution. Par conséquent, on peut dire *que la coloration des indicateurs dépend de la valeur de* pH, c'est pour cette raison qu'on peut les appeler *indicateurs de* pH.

La liaison entre la coloration d'un indicateur de pH et la valeur du pH de la solution n'est pas difficile à établir en s'appuyant sur la théorie iono-chromophorique des indicateurs. En effet, conformément à cette théorie, il y a dans la solution d'indicateurs acides la chaîne suivante des équilibres liés l'un à l'autre:

$$HInd^0 \overset{(I)}{\rightleftarrows} HInd \overset{(II)}{\rightleftarrows} H^+ + Ind^-$$

Dans ce schéma, on désigne par $HInd^0$ une forme tautomère de l'indicateur, par HInd sa deuxième forme tautomère et par Ind^- les anions formés par cette dernière. Etant donné que dans les solutions fortement acides pratiquement tout l'indicateur est présent sous forme de molécules $HInd^0$ et que dans les solutions fortement alcalines, il existe sous forme d'anions Ind^-, on peut considérer les molécules $HInd^0$ comme la forme acide et les anions Ind^- comme la forme basique de l'indicateur*. On peut appliquer la loi d'action de masse à chacun des équilibres (I) et (II) écrits ci-dessus. On aura alors:

---

* Il est évident que dans le cas des indicateurs basiques dont les équilibres dans les solutions correspondent au schéma:

$$IndOH^0 \rightleftarrows IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-$$

les cations Ind^+ sont la forme acide et les molécules $IndOH^0$ sont la forme basique.

a) pour l'équilibre (I):

$$\frac{[HInd]}{[HInd^0]}=K_{taut.}$$

b) pour l'équilibre (II):

$$\frac{[H^+]\cdot[Ind^-]}{[HInd]}=K_{dis.}$$

En multipliant membre à membre ces équations, nous obtiendrons:

$$\frac{[H^+]\cdot[Ind^-]\cdot[HInd]}{[HInd]\cdot[HInd^0]}=K_{dis.}\,K_{taut.}$$

Après avoir simplifié le numérateur et le dénominateur de la fraction par la valeur [HInd] et en désignant par K le produit des deux constantes, nous trouverons:

$$\frac{[H^+]\cdot[Ind^-]}{[HInd^0]}=K$$

ou

$$\frac{[H^+]\cdot C_{\text{forme basique}}}{C_{\text{forme acide}}}=K \tag{1}$$

La quantité K s'appelle *constante apparente de dissociation de l'indicateur**.

En résolvant l'équation (1) par rapport à $[H^+]$, nous obtiendrons:

$$[H^+]=K\,\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$$

d'où

$$-\log[H^+]=-\log K-\log\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$$

et en définitive

$$pH=pK-\log\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}} \tag{2}$$

Ici $pK=-\log K$ constitue ce qu'on appelle *coefficient de force de l'indicateur*.

L'équation (2), qui est l'équation fondamentale de la théorie des indicateurs, exprime la dépendance entre la coloration de l'indicateur et la valeur du pH de la solution.

En effet, quand on ajoute quelques gouttes d'indicateur à une solution ayant un pH déterminé, il doit s'établir un rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$ correspondant à cette valeur de pH. Mais ces deux formes de l'indi-

* Il est évident qu'on peut obtenir la même équation en partant de la théorie ionique des indicateurs avec cette seule différence que la quantité K désignerait non pas la constante apparente, mais la constante réelle.

cateur ont des teintes différentes et, par conséquent, c'est de la valeur du rapport indiqué que dépend la nuance de la coloration prise par l'indicateur dans la solution.

Etant donné que le coefficient de force pK est une quantité constante pour l'indicateur donné (à température constante), on déduit de l'équation (2) qu'à tout changement du pH de la solution doit correspondre un changement de la valeur du rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$. Toutefois, on est loin de pouvoir apprécier par un changement de coloration toute variation du rapport. Notre œil a une capacité de perception des couleurs limitée; il cesse en général de percevoir la présence de l'une des formes colorées de l'indicateur si elle coexiste avec une autre forme, au cas où la concentration de la première forme est 10 fois plus faible que celle de la deuxième. Pour cette raison, la *coloration de tout indicateur ne change pas pour chaque modification du pH, elle ne varie qu'à l'intérieur d'un domaine déterminé de valeurs du pH, appelé zone de virage de l'indicateur**.

Tableau 9

Changement de coloration de l'indicateur en fonction de variation du pH de la solution

				pK−1			pK			pK+1				
$C_{\text{forme acide}}$ *	99,99	99,9	99	91	70	60	50	40	30	9	1	0,1	0,01,	etc.
$C_{\text{forme basique}}$ *	0,01	0,1	1	9	30	40	50	60	70	91	99	99,9	99,99,	etc.
Coloration	Rouge				Rougissement ←			Bleuissement →			Bleue			
					Violette									
					Zone de virage									

* Les concentrations $C_{\text{forme acide}}$ et $C_{\text{forme basique}}$ sont exprimées en p. cent de la concentration totale de l'indicateur.

Pour nous représenter cela de manière plus claire, examinons le *Tableau 9*.

* Le domaine des valeurs du pH à l'intérieur duquel change d'une manière réversible et perceptible à l'œil la couleur de l'indicateur s'appelle également *domaine de l'indicateur*.

Les données du *Tableau 9* concernent les cas où la forme acide de l'indicateur (c'est-à-dire les molécules non dissociées $HInd^0$) possède comme le tournesol une coloration rouge, et la forme basique (c'est-à-dire les anions Ind^-) a une teinte bleue. Supposons, tout d'abord, que les concentrations des deux formes soient égales dans la solution donnée et constituent 50 % de la concentration totale de l'indicateur. La couleur de la solution sera évidemment violette. Pour quelle valeur de pH la coloration correspondante apparaîtra-t-elle ? Cela est facile à calculer à partir de l'équation :

$$pH = pK - \log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$$

En substituant dans cette équation les valeurs correspondant à $C_{\text{forme acide}}$ et $C_{\text{forme basique}}$, nous obtiendrons :

$$pH = pK - \log \frac{50}{50} = pK - \log 1 = pK$$

De cette manière, la coloration violette intermédiaire de l'indicateur apparaît au moment où le pH de la solution devient égal au coefficient de force de l'indicateur pK. Par exemple, si K de l'indicateur est égale à $2{,}5 \cdot 10^{-6}$, cela aura lieu pour* :

$$pH = pK = -\log 2{,}5 \cdot 10^{-6} = -(0{,}4 - 6) = 5{,}6$$

Supposons maintenant que le pH de la solution ait progressivement diminué à mesure qu'on y ajoute un acide quelconque. L'équilibre entre les deux formes de l'indicateur se déplacera de plus en plus en sens de l'augmentation de $C_{\text{forme acide}}$ au détriment de la diminution correspondante de $C_{\text{forme basique}}$.

Pendant que $C_{\text{forme acide}}$ passe par une série de valeurs allant de 50 à 91 % et $C_{\text{forme basique}}$ par une série de valeurs allant de 50 à 9 %, on observe un rougissement de la solution, qui va continuellement en se renforçant. Au moment où le rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$ deviendra égal à $\frac{91}{9} \approx 10$, l'œil cessera complètement de distinguer la coloration bleue des anions Ind^-, et la solution semblera rouge (sans la moindre nuance violette).

Cette coloration apparaîtra pour $pH = pK - \log \frac{91}{9} = pK - \log 10 = pK - 1$ (c'est-à-dire avec pH 4,6 dans l'exemple considéré).

Si l'on continue l'addition d'acide, malgré l'augmentation de plus en plus grande de $C_{\text{forme acide}}$ et la diminution de $C_{\text{forme basique}}$, cela ne provoquera déjà plus aucune modification de coloration

* Ces chiffres se rapportent au lacmoïde (ou bleu de résorcinol).

décelable à l'œil. En effet, on cesse déjà de distinguer la forme basique de l'indicateur, colorée en bleu, au moment où la concentration de cette forme constitue 0,1 de $C_{\text{forme acide}}$ (c'est-à-dire au pH = pK — 1). Et pour pH < pK — 1, en présence d'une concentration encore plus faible de la forme basique, l'existence de cette dernière dans la solution n'est pas perceptible dans la coloration de l'indicateur.

On observe aussi des phénomènes tout à fait analogues lors de l'addition d'un alcali à une solution violette de l'indicateur. Au cours de cette opération, l'équilibre entre les deux formes de l'indicateur se déplacera dans la direction de l'accroissement de $C_{\text{forme basique}}$ et de la diminution de $C_{\text{forme acide}}$. Tant que la première concentration n'atteindra pas 91 % et la deuxième 9 %, c'est-à-dire tant que le rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$ ne deviendra pas égal à 0,1, on observera un bleuissement progressif de la solution qui atteindra un maximum pour

$$\text{pH} = \text{pK} - \log 0{,}1 = \text{pK} + 1$$

(c'est-à-dire avec pH 6,6 dans l'exemple considéré).

Ensuite, quelle que soit la quantité de base que l'on ajoute à la solution, la coloration de la solution restera absolument la même (bleue) comme pour pH = pK + 1.

Donc, la *zone de virage s'étend en général sur une unité de* pH *de part et d'autre de la valeur du* pK *de l'indicateur*, c'est-à-dire

$$\text{zone de virage de pH} = \text{pK} \pm 1 \qquad (3)$$

Par exemple, pour la phénolphtaléine, dont la constante de dissociation est égale à 10^{-9}, la zone de virage doit se trouver entre pH 8 et pH 10 (c'est ce qu'on observe en réalité). Jusqu'à pH 8, on percevra la coloration de forme acide de l'indicateur, autrement dit la solution sera incolore; à partir de pH 10, on constatera une coloration de forme basique, c'est-à-dire une coloration rouge. En ce qui concerne l'intervalle entre pH 8 et pH 10, la solution incolore prend progressivement une coloration rouge vif.

De même, pour l'indicateur rouge de phénol ($K = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$) $\text{pK} = -\log 6{,}3 \cdot 10^{-8} = -(0{,}8-8) = 7{,}2$. Par conséquent, conformément à l'équation (3), la zone de virage du rouge de phénol doit être située entre pH = 6,2 et pH = 8,2. En réalité, cette zone est quelque peu plus étroite (6,4—8,0); cela s'explique facilement par la moindre sensibilité de l'œil aux colorations de cet indicateur. En effet, dans ce cas, l'œil cesse de percevoir la présence de l'une des formes de l'indicateur au moment où la concentration de celle-ci n'est pas 10 fois mais environ 6,3 fois plus faible que la concentration de l'autre forme. Par conséquent, la zone de virage de pH = 7,2 ± ± log 6,3 = 7,2 ± 0,8, c'est-à-dire qu'elle se trouve entre 6,4 et 8,0.

Dans le cas du méthylorange, l'œil cesse de distinguer l'une des formes colorées au moment où la concentration de celle-ci n'est que 4 fois plus faible que la concentration de l'autre forme. Pour cette raison, la zone de virage de cet indicateur est considérablement plus

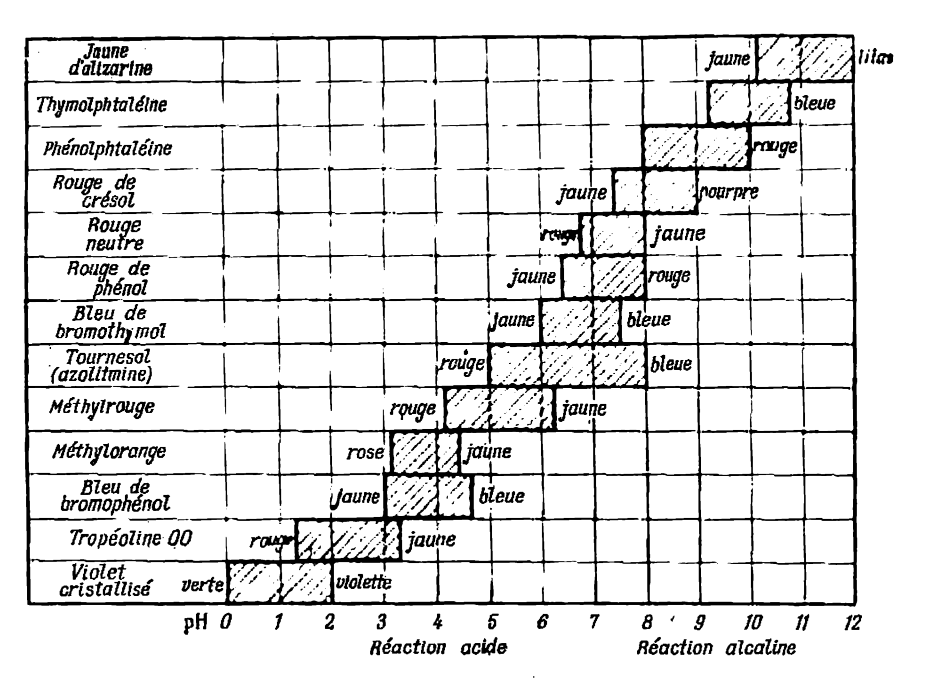


Fig. 44. Zones de virage et coloration des indicateurs de pH principaux

rétrécie que pour la plupart des autres indicateurs et se trouve entre les limites de pH allant de 3,1 à 4,4. Pour pH 3,1 (ou moins) l'œil aperçoit la coloration de la forme acide de l'indicateur (c'est-à-dire rose) et pour pH 4,4 (ou plus) une coloration de la forme basique (jaune). A l'intérieur du domaine indiqué des valeurs du pH, la coloration du méthylorange passe progressivement du rose au jaune étant donné qu'à chaque valeur du pH dans ce domaine correspond une nuance de couleur déterminée.

On connaît beaucoup d'indicateurs de pH dont les valeurs des constantes de dissociation apparentes sont très différentes. Pour cette raison, les zones de virage de divers indicateurs couvrent pratiquement toute l'échelle de pH en commençant par pH 0 jusqu'à pH 12 (et plus). Tout ce qui vient d'être dit est illustré par le *Tableau 10* et la fig. 44 sur lesquels on a représenté graphiquement les zones de virage des indicateurs de pH principaux sous forme de rectan-

Tableau 10

Zones de virage des indicateurs de pH principaux

Indicateur	Solvant	Concentration (en %)	Caractère de l'indicateur	Coloration		Zone de virage de pH
				Forme acide	Forme basique	
Jaune d'alizarine	Eau	0,1	Acide	Jaune	Lilas	10,1—12,0
Thymolphtaléine .	Alcool à 90 %	0,1	Acide	Incolore	Bleue	9,3—10,5
Phénolphtaléine .	Alcool à 60 %	0,1 et 1,0	Acide	Incolore	Rouge	8,0—10,0
Rouge de crésol	Alcool à 20 %	0,05	Acide	Jaune	Pourpre	7,4—9,0
Rouge neutre . . .	Alcool à 60 %	0,1	Basique	Rouge	Jaune	6,8—8,0
Rouge de phénol	Alcool à 20 %*	0,1	Acide	Jaune	Rouge	6,4—8,0
Bleu de bromothymol	Alcool à 20 %**	0,05	Acide	Jaune	Bleue	6,0—7,6
Tournesol (azolitmine)	Eau	1,0	Acide	Rouge	Bleue	5,0—8,0
Méthylrouge	Alcool à 60 %	0,1 et 0,2	Basique	Rouge	Jaune	4,2—6,2
Méthylorange	Eau	0,1	Basique	Rose	Jaune	3,1—4,4
Bleu de bromophénol	Eau	0,1	Acide	Jaune	Bleu-violet	3,0—4,6
Tropéoline 00***	Eau	0,01, 0,1 et 1,0	Basique	Rouge	Jaune	1,4—3,2
Violet cristallisé	Eau	—	—	Verte	Violette	1,0—2,0

* Ou bien l'eau à laquelle on a ajouté 5,7 ml de solution 0,05 N de NaOH pour 100 mg d'indicateur.
** Ou bien l'eau à laquelle on a ajouté 3,2 ml de solution 0,05 N de NaOH pour 100 mg d'indicateur.
*** Orangé-IV

gles hachurés. Sur la fig. 44, on a également indiqué (par des initiales) les couleurs de forme acide (à gauche) et de forme basique (à droite) des indicateurs.

Parmi toutes les nuances intermédiaires de colorations des indicateurs, ce sont celles par lesquelles on termine le titrage avec l'indicateur considéré qui présentent le plus d'intérêt. Par exemple, si l'on titre une solution 0,1 N de NaOH (dont le pH $\sim$ 13) par de l'acide chlorhydrique en présence de méthylorange comme indicateur, la coloration de ce dernier, malgré la diminution progressive de la valeur de pH, restera d'un jaune pur jusqu'au moment où le pH de la solution deviendra égal à 4,4. A partir de ce moment, la couleur de l'indicateur commencera à changer. Ce changement ne deviendra parfaitement net qu'avec pH 4,0, lorsque la solution prendra une nuance rose-orangé facile à distinguer. C'est pour obtenir cette nuance qu'on prolongera le titrage avec le méthylorange et qu'on le terminera avec pH 4,0.

La valeur de pH pour laquelle on termine le titrage avec l'indicateur donné s'appelle indice de titrage et est désignée par pT. Par conséquent, le méthylorange a un indice de titrage pT = 4,0.

Voici les valeurs de pT pour les quatre indicateurs les plus connus:

Méthylorange	pT=4,0
Méthylrouge	pT=5,5
Tournesol	pT=7,0
Phénolphtaléine*	pT=9,0

Vu que la valeur de pT correspond à l'une des colorations intermédiaires de l'indicateur, elle se trouve à l'intérieur de la zone de virage. Pour cette raison, si la valeur de pT n'est pas donnée, on peut admettre qu'elle se trouve au milieu de la zone susmentionnée, c'est-à-dire qu'elle est approximativement égale au coefficient de force de l'indicateur pK.

§ 62. Courbes de titrage. Titrages des acides forts par des bases fortes (ou inversement)

Après avoir pris connaissance de la théorie des indicateurs utilisés par la méthode de neutralisation, revenons à l'examen du choix de l'indicateur lors du titrage (question très importante pour l'ana-

* Il convient de remarquer que le pT de la phénolphtaléine et des autres indicateurs unicolores dépend de la concentration de ces indicateurs dans la solution. Ainsi, lors de l'utilisation de 2 à 3 gouttes de solution à 0,1 % de phénolphtaléine pour 50 ml de solution, une coloration rose pâle de la solution dès l'apparition de laquelle on termine le titrage est déjà observée à pH 9. Au contraire, si l'on utilise le même nombre de gouttes d'une solution à 1 % de phénolphtaléine une coloration rosâtre très nette apparaît déjà pour pH = 8. Par conséquent, dans ce cas le pT de la phénolphtaléine est égal à 8.

lyse). Au § 58, on a montré que la valeur de pH au point équivalent est tout d'abord déterminée par la nature des acides et des bases réagissants. Ainsi, si l'on titre un acide fort par une base forte (ou inversement), le sel obtenu à la suite de la réaction n'est pas hydrolysable, donc le pH au point équivalent est égal à 7. Etant donné que l'indice de titrage du tournesol est lui aussi égal à 7, on peut en conclure que cet indicateur devrait parfaitement convenir dans le cas considéré.

Si l'on titre un acide faible par une base forte, par exemple

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O$$

le sel formé a une réaction alcaline par suite de l'hydrolyse. Par conséquent, il faut terminer le titrage dans ce cas pour $pH > 7$. En comparant les indices de titrage des différents indicateurs, nous arrivons à la conclusion que l'indicateur le plus convenable est la phénolphtaléine; c'est avec cet indicateur qu'on termine le titrage dans un milieu faiblement alcalin (pour $pH = 9$).

Au contraire, lors du titrage de

$$NH_4OH + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + H_2O$$

le sel formé a une réaction acide par suite de l'hydrolyse; pour cette raison, les indicateurs qui conviennent le mieux sont le méthylorange ($pT = 4$) et le méthylrouge ($pT = 5,5$); c'est avec ces indicateurs qu'on termine le titrage en présence d'une réaction acide de la solution.

Il est très utile de tenir compte des considérations, citées ci-dessus, lors du choix de l'indicateur; cela permet d'éviter des erreurs grossières. Toutefois, il est évident qu'il n'est pas possible de se contenter seulement de ces observations. En effet, il est impossible de prévoir avec quelle précision on procédera au titrage; or, une erreur de 2 % est en général aussi inadmissible qu'une erreur de 20 %.

D'autre part, ce genre de considérations qualitatives ne donne pas la possibilité de résoudre la question qui indique de combien on peut s'écarter, dans chaque cas envisagé, du point équivalent. Par exemple, le titrage d'un acide fort par une base forte (ou inversement) doit être terminé pour pH 7. Mais peut-on, en utilisant le méthylorange, terminer le titrage pour pH 4, ou, en utilisant la phénolphtaléine, terminer le titrage pour pH 9 ? Il semblerait que des écarts aussi considérables par rapport au point équivalent doivent être la cause d'une erreur de titrage importante due à l'indicateur (p. 267); or, l'expérience ne le confirme pas. Dans le cas considéré, les quatre indicateurs les plus couramment utilisés donnent des résultats qui coïncident pratiquement et, pour cette raison, ils peuvent être employés avec succès pour le titrage.

De cette manière, il n'est pas suffisant d'aborder le choix de l'indicateur du seul point de vue qualitatif; certaines méthodes quan-

titatives sont également indispensables pour résoudre cette question. Il existe deux méthodes de cette espèce :

a) la méthode d'établissement « des courbes de titrage »;

b) la méthode de calcul de l'erreur d'indicateur de titrage.

Examinons tout d'abord la méthode d'établissement des courbes de titrage. Supposons, par exemple, qu'on titre 100 ml de solution 0,1 N de HCl par une solution 0,1 N de NaOH. Calculons les valeurs du pH de la solution aux différents moments du titrage. Lors du calcul du pH d'une solution d'acide ou de base forts (étant donné que ceux-ci sont, d'après les conceptions contemporaines, pratiquement dissociés à fond dans les solutions), on peut admettre que la concentration en ions H^+ (ou OH^-) est égale à la concentration totale de l'acide (ou de la base). Pour simplifier les calculs, nous admettons que le volume total de la solution ne change pas lors du titrage. En réalité, ce volume augmente au double à la fin de l'opération. Il est évident que l'erreur dans les calculs de la valeur du pH (si l'on ne tient pas compte de l'augmentation de volume) est égale à log 2, c'est-à-dire qu'elle est approximativement égale à 0,3. Dans le cas considéré, une telle erreur n'a pas de conséquences pour les conclusions obtenues (on peut ne pas en tenir compte).

Au début du titrage, on dispose d'une solution 0,1 N de HCl dont le pH est égal à 1. Supposons maintenant qu'on ajoute à 100 ml de solution 0,1 N de HCl 90 ml de solution 0,1 N de NaOH. Lors de cette opération 0,9 (c'est-à-dire 90%) de la quantité totale de l'acide seront neutralisés. Il restera 10 fois moins d'acide libre qu'il n'y en avait au début. Etant donné qu'on néglige le changement de volume, on peut admettre que la concentration d'acide libre (C_{acide}) deviendra 10 fois plus faible qu'elle ne l'était au début : elle sera égale à 0,01 mol/l. Par conséquent, le pH de la solution sera à ce moment approximativement égal à 2*.

Quand on ajoute à la solution à titrer 99 ml de NaOH, la concentration de HCl libre diminue encore de 10 fois, c'est-à-dire jusqu'à 0,001 mol/l et le pH de la solution augmente environ jusqu'à 3. De même, nous trouverons que pour une addition de 99,9 ml de NaOH, C_{acide} diminuera jusqu'à 0,0001 mol/l et le pH augmentera approximativement jusqu'à 4.

Quand on ajoute à 100 ml de HCl prélevés pour le titrage exactement 100 ml de solution de NaOH de même normalité, on introduit dans la solution une quantité d'alcali exactement équivalente à l'acide présent, c'est-à-dire qu'on atteint le point équivalent. A ce moment, la solution contiendra uniquement du sel NaCl formé lors de

* Mais si l'on tient compte du changement de volume, $C_{acide} = \frac{0,1 \cdot 10}{190} = 5,3 \cdot 10^{-3}$, d'où pH = — (0,72—3) = 2,28.

la réaction. Comme ce sel n'est pas hydrolysable, le pH de la solution sera égal à 7. C'est précisément à cet instant qu'il faut terminer le titrage. Toutefois, pour avoir une idée des variations du pH dans les cas où l'on titre une base par de l'acide, continuons le calcul jusqu'à ce qu'on atteigne un excès de NaOH égal à 100%.

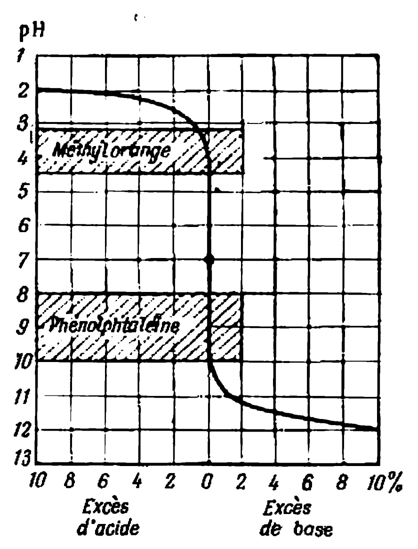


Fig. 45. Courbe de titrage d'une solution 0,1 N de HCl par une solution 0,1 N de NaOH (ou inversement)

Supposons qu'on a ajouté 0,1 ml de plus qu'il n'était nécessaire, c'est-à-dire 100,1 ml. Etant donné que la concentration de NaOH est la même que celle de HCl, cette quantité excédentaire (0,1 ml) d'alcali doit créer la même concentration en ions OH^- dans la solution que celle en ions H^+ créée par un excès de HCl égal à 0,1 ml.

Par conséquent, $[OH^-]$ sera à ce moment égal approximativement à 10^{-4}, $[H^+] = 10^{-10}$ et pH = 10.

Nous trouverons de même que si l'on utilise un excès de 1 ml de base : $[OH^-] = 10^{-3}$, alors $[H^+] = 10^{-11}$ et pH = 11, etc.

Les résultats obtenus sont confrontés au *Tableau 11* et sont également présentés sous forme d'une courbe (fig. 45).

Les courbes de ce genre qui indiquent les variations du pH *lors du titrage s'appellent courbes de titrage.*

En traçant des courbes de titrage, on porte sur l'axe des abscisses les excès (en p. cent)* d'acide ou de base présents aux différents

* Si l'on titre 100 ml de solution, chaque millilitre d'excès d'acide (ou de base) dans la solution correspond évidemment à 1%.

Tableau 11

Variation du pH lors du titrage de 100 ml de solution 0,1 N de HCl par une solution 0,1 N de NaOH (ou inversement)

NaOH ajouté (ml)	c_{acide} (mol/l)	$c_{basique}$ (mol/l)	[H+]	[OH−]	pH
9	0,1		10^{-1}	10^{-13}	1
90	0,01		10^{-2}	10^{-12}	2
99	0,001		10^{-3}	10^{-11}	3
99,9	0,0001		10^{-4}	10^{-10}	4
100 (point équivalent)			10^{-7}	10^{-7}	**7**
100,1		0,0001	10^{-10}	10^{-4}	10
101,0		0,001	10^{-11}	10^{-3}	11
110		0,01	10^{-12}	10^{-2}	12
200		0,1	10^{-13}	10^{-1}	13

moments du titrage dans la solution; on porte sur l'axe des ordonnées les valeurs correspondantes du pH de la solution. En nous déplaçant le long de la courbe de gauche à droite, nous obtiendrons les variations du pH lors du titrage d'un acide par une base. Au contraire, le déplacement de droite à gauche correspond aux variations du pH lors du titrage d'une base par un acide. Pour réduire les dimensions de la fig. 45, on limite à 10 % les excès d'acide et de base.

En examinant la courbe de titrage d'une solution 0,1 N d'acide chlorhydrique par une solution 0,1 N de NaOH, on remarque tout d'abord que le point équivalent (désigné par un point noir sur la courbe) correspond, dans le cas considéré, au point neutre (pH = 7).

Ensuite, on observe le *saut extrêmement brusque du* pH *à la fin du titrage*. En effet, alors que dès l'addition de presque toute la base (99,9 ml) le pH ne change que de 3 unités (de 1 à 4), le passage d'un excès de 0,1 ml d'acide à un excès de 0,1 ml de base (c'est-à-dire de 99,9 ml à 100,1 ml de NaOH ajouté) entraîne un changement de pH de 6 unités (de 4 à 10). Si l'on titre non pas 100 ml mais 25 ml de solution (ce qui a lieu en pratique), la variation considérée de pH (correspondant à une diminution d'un million de fois de la concentration en ions H^+ !) est due à l'addition non pas de 0,2 ml mais de $0,2:4 = 0,05$ ml de solution de NaOH. Cette quantité de NaOH correspond en tout à 1-2 gouttes de solution.

Il n'est pas difficile de comprendre que le saut du pH est extrêmement avantageux.

En effet, d'après l'équation

$$pH = pK - \log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$$

on déduit qu'au changement brusque du pH de la solution dû à l'addition des dernières 1 ou 2 gouttes de base doit correspondre une variation subite du rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$ et, par conséquent, de la couleur de l'indicateur. Si le saut du pH était absent sur la courbe de titrage, la couleur de la solution changerait lentement et progressivement, on ne saurait pas à quel instant il faut terminer le titrage. Par conséquent, un titrage précis serait impossible.

Quelles sont donc les conclusions que l'on peut tirer à partir des particularités, relevées sur la courbe de titrage, pour la question qui nous intéresse, celle du choix de l'indicateur?

A première vue, il semble qu'on doive obligatoirement utiliser un indicateur dont la couleur change pour le pH 7, c'est-à-dire exactement au point équivalent du titrage considéré; on peut choisir, par exemple, le tournesol ou le bleu de bromothymol dont les indices de titrage sont voisins de 7.

Toutefois, si l'on tient compte du saut du pH sur la courbe de titrage, il deviendra clair qu'on peut appliquer avec le même succès, par exemple le méthylorange, bien qu'avec cet indicateur on termine le titrage non pas à pH 7 mais à pH 4. En effet, on voit d'après le *Tableau 11* que le pH 4 est obtenu au moment où l'on ajoute 99,9 ml d'une solution de NaOH. Par conséquent, l'erreur d'indicateur de titrage représente ici 0,1 ml sur 100 ml; lors du titrage de 25 ml, elle ne représentera plus que 0,025 ml, c'est-à-dire qu'elle ne dépassera pas le volume d'une goutte.

De même, en cas de titrage avec la phénolphtaléine, la solution serait surtitrée d'une valeur inférieure à 0,025 ml par rapport à 25 ml (ou d'une valeur inférieure à 0,1 ml par rapport à 100 ml). Or, en cas d'utilisation d'un excès de base, le pH de la solution serait égal à 10, tandis qu'avec l'indicateur considéré on termine le titrage pour le pH 9.

De tout ceci, il est facile de déduire la règle fondamentale du choix de l'indicateur: *pour chaque titrage on ne peut utiliser que les indicateurs dont les indices de titrage se trouvent entre les limites du saut du* pH *sur la courbe de titrage.*

Par exemple, lors du titrage de solutions 0,1 N des acides forts par des bases fortes (ou inversement) tous les indicateurs donneront des résultats pratiquement identiques, du méthylorange (pT=4,0) jusqu'à la thymolphtaléine (pT = 10)*.

* Ainsi qu'on le montrera ci-dessous, cela n'est exact qu'à condition que la solution alcaline ne contienne pas de carbonates (p. 319).

Au contraire, avec un indicateur tel que la tropéoline 00 (pT $\approx$ 2), ainsi qu'on le voit d'après le *Tableau 11*, il manquerait environ 10 ml pour que la solution de HCl soit entièrement titrée, ce qui est évidemment inadmissible. Un fait encore plus important est que pour le pH 2 la courbe de titrage a une allure presque horizontale. Par conséquent, l'indicateur considéré ne convient pas non

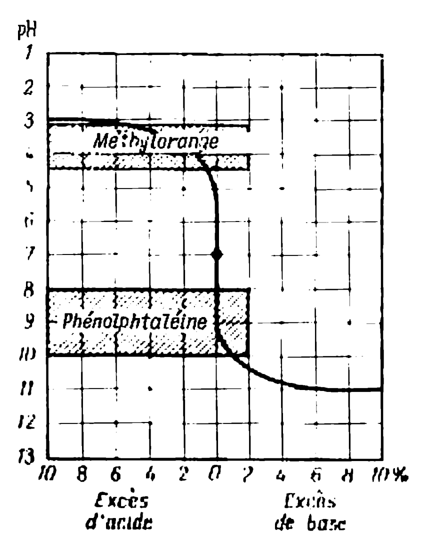


Fig. 46. Courbe de titrage d'une solution 0,01 N de HCl par une solution 0,01 N de NaOH (ou inversement)

plus parce que le changement de couleur ne se produira pas avec une seule goutte de NaOH. Ce changement sera très lent et progressif. De même, le jaune d'alizarine ne conviendra pas non plus (pT $\approx$ 11), avec celui-ci la solution de HCl sera surtitrée d'environ 1 ml; cet indicateur ne donnerait pas non plus de changement brusque de couleur.

On a parlé jusqu'à présent du titrage de solutions 0,1 N. Si les concentrations des solutions sont égales à 0,01 N, on peut calculer et établir la courbe de titrage (représentée sur la fig. 46) par un procédé analogue à celui qui a été examiné ci-dessus.

D'après cette courbe, on voit que le saut du pH est ici plus étroit, c'est-à-dire qu'il se trouve dans des limites comprises entre 5 et 9.

Pour cette raison, on ne peut utiliser ici le méthylorange (pT = 4) et la thymolphtaléine (pT = 10). Au contraire, le méthylrouge, le tournesol, la phénolphtaléine et les indicateurs semblables conviennent également dans ce cas.

§ 63. Titrage des acides faibles par des bases fortes (ou inversement)

Passons maintenant au titrage des acides faibles par des bases fortes. Supposons, par exemple, qu'on titre 100 ml de solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution 0,1 N de NaOH. Dans ce cas, lors du calcul du pH, il n'est déjà plus possible d'admettre que la concentration en ions H^+ soit égale à la concentration totale de l'acide dans la solution parce que la masse principale de celle-ci est présente sous forme de molécules non dissociées; seule une partie négligeable de l'acide est dissociée avec formation d'ions H^+.

Pour cette raison, on part ici, pour le calcul du pH, de l'équation de la constante de dissociation d'un acide faible correspondant, c'est-à-dire de:

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}=K_{acide}=1,86\cdot10^{-5} \qquad (1)$$

Au début, l'acide acétique de la solution est partiellement dissocié d'après l'équation:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

D'où l'on voit que pour chaque ion H^+ formé il y a dans la solution un ion CH_3COO^-. Par conséquent, leurs concentrations sont égales, c'est-à-dire

$$[CH_3COO^-]=[H^+]$$

Le degré de dissociation de l'acide acétique étant très faible, on peut admettre que

$$[CH_3COOH] \approx C_{acide}$$

où C_{acide} est la concentration totale de l'acide acétique dans la solution (égale, dans cet exemple, à 0,1 *M*).

Compte tenu de cela, nous aurons à partir de l'équation (1):

$$[H^+]^2=K_{acide}\cdot C_{acide}$$

et

$$[H^+]=\sqrt{K_{acide}\cdot C_{acide}} \qquad (2)$$

Pour passer de $[H^+]$ à pH, rendons logarithmique l'équation (2) et changeons les signes des logarithmes. Nous obtiendrons alors:

$$-\log[H^+]=-\frac{1}{2}\log K_{acide}-\frac{1}{2}\log C_{acide}$$

ou

$$pH=\frac{1}{2}\,pK_{acide}-\frac{1}{2}\log C_{acide} \qquad (3)$$

Dans ce cas, $pK_{acide} = -\log K_{acide}$. C'est le coefficient de force de l'indicateur, déjà connu d'après ce que nous avons vu auparavant (p. 276). Dans le cas considéré, il est égal* à:

$$pK_{acide} = -\log 1{,}86 \cdot 10^{-5} = -(0{,}27-5) = 4{,}73$$

On déduit de là d'après la formule (3):

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4{,}73 - \frac{1}{2} \log 0{,}1 = 2{,}37 + 0{,}5 = 2{,}87$$

Telle est la valeur du pH d'une solution 0,1 N d'acide acétique, qui correspond au point initial de la courbe de titrage examinée.

Note: On pourrait faire également d'une autre façon le calcul du pH, à savoir: en déterminant d'abord la concentration en ions H^+ d'après l'équation (2) et en passant ensuite de cette concentration au pH. Effectuons cette opération:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}86 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1} = \sqrt{1{,}86 \cdot 10^{-6}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

d'où

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1{,}34 \cdot 10^{-3} = -(0{,}13-3) = 2{,}87$$

Toutefois, il est plus facile de se servir de la formule (3) parce que la valeur de pK se calcule une seule fois et peut servir à trouver une série de points de la courbe de titrage donnée, tandis que si l'on partait des formules établies pour $[H^+]$, il faudrait chaque fois utiliser les logarithmes. De plus, on peut ne pas calculer les valeurs de pK mais les prendre dans des tableaux correspondants (par exemple, dans l'*Appendice II*).

Passons maintenant à la déduction des formules de calcul des points intermédiaires de la courbe de titrage. Ces points correspondent aux moments où seule une partie quelconque de la quantité totale de l'acide à titrer a été titrée, c'est-à-dire a été transformée en sel. Par conséquent, la solution contient ici de l'acide faible libre (CH_3COOH) et son sel (CH_3COONa). Pour calculer le pH de ce genre de solutions, résolvons l'équation de la constante de dissociation de l'acide acétique par rapport à $[H^+]$. Nous obtiendrons alors:

$$[H^+] = K_{acide} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

CH_3COOH étant un acide faible, il ne se présente presque exclusivement que sous forme de molécules non dissociées de CH_3COOH. Pour cette raison, on peut admettre sans erreur notable la concentration de ces molécules comme égale à la concentration totale de l'acide dans la solution, c'est-à-dire:

$$[CH_3COOH] \approx C_{acide}$$

* Etant donné que la détermination expérimentale du pH est opérée avec une précision qui ne dépasse pas 0,01, on arrondit les logarithmes jusqu'à 0,01 lors du calcul de pH et de pK.

D'autre part, étant donné que CH_3COONa est dissocié à fond et que l'acide acétique l'est très faiblement, presque tous les anions CH_3COO^- présents dans la solution sont obtenus par suite de la dissociation dudit sel (dans ce cas, chaque molécule dissociée du sel donne un anion de CH_3COO^-). On peut admettre la valeur de la concentration en ces anions comme égale à la concentration totale du sel, c'est-à-dire:

$$[CH_3COO^-] \approx C_{sel}$$

Compte tenu de ce qui a été dit, nous obtenons à partir de l'équation citée ci-dessus:

$$[H^+] = K_{acide} \cdot \frac{C_{acide}}{C_{sel}}$$

En rendant logarithmique cette équation et en changeant les signes des logarithmes, nous avons:

$$-\log [H^+] = -\log K_{acide} - \log \frac{C_{acide}}{C_{sel}}$$

d'où

$$pH = pK_{acide} - \log \frac{C_{acide}}{C_{sel}} \qquad (4)$$

C'est d'après cette formule* qu'on calcule les points intermédiaires du titrage. Réalisons deux de ces calculs. Calculons tout d'abord quelle sera la valeur du pH de la solution au moment où l'on a déjà titré 50 % de l'acide acétique (c'est-à-dire quand on a ajouté à la solution deux fois moins de base qu'on n'a besoin compte tenu de l'équation de la réaction, à savoir: 50 ml de base pour 100 ml d'acide). La partie titrée de l'acide s'est transformée en sel. Pour cette raison, le rapport $C_{acide} : C_{sel}$ est égal au rapport du nombre de millilitres d'acide non titré au nombre de millilitres d'acide titré (ou bien au nombre équivalent de millilitres de base ajouté). Par conséquent, on a à ce moment:

$$pH = pK_{acide} - \log \frac{50}{50} = 4{,}73$$

De cette manière, *au moment où l'on a titré exactement la moitié de tout l'acide faible, le pH de la solution est égal à* pK_{acide}.

Le domaine du saut de la courbe de titrage a un intérêt pratique particulier. Celui-ci se trouve à l'intérieur des valeurs du pH comprises entre le moment où il restait 0,1 ml d'acide acétique libre non

---

* La formule (4) est évidemment tout à fait analogue à la formule trouvée pour les indicateurs (équation 2, p. 276). En effet, les valeurs $C_{forme\ acide}$ et $C_{forme\ basique}$ ne sont rien d'autre que les concentrations d'acide d'indicateur libre et de son sel.

titré et le moment où l'on a ajouté 0,1 ml d'excès de base. Par conséquent, au moment du début du saut

$$pH=4,73-\log\frac{0,1}{99,9}=4,73-(-3)=7,73$$

Passons maintenant à la déduction de la formule de calcul du pH au point équivalent. Il existe dans la solution le sel CH_3COONa qui est partiellement hydrolysé d'après l'équation (p. 265):

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

En appliquant à cette réaction réversible la loi de l'action de masse, nous écrivons:

$$\frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]\cdot[H_2O]}=K$$

En mettant la valeur $[H_2O]$ dans le membre de droite de l'équation et en remarquant que la concentration de l'eau (présente en grand excès à titre de solvant) peut être considérée comme pratiquement constante (elle ne change pas sensiblement pour n'importe quel déplacement de l'équilibre de l'hydrolyse), nous obtenons:

$$\frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]}=K[H_2O]=K_{hydrolyse} \qquad (5)$$

Dans ce cas, le produit $K\cdot[H_2O]$ est également une valeur constante, appelée *constante d'hydrolyse* et désignée par l'indice $K_{hydrolyse}$. La valeur numérique de cette constante est facile à déterminer à partir des valeurs du produit ionique de l'eau K_{H_2O} et de la constante de dissociation de l'acide acétique K_{acide}. En effet, à partir de l'expression pour K_{H_2O}, nous trouvons:

$$[OH^-]=\frac{K_{H_2O}}{[H^+]}=\frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad (\text{à } 22°)$$

En substituant la valeur trouvée pour $[OH^-]$ dans l'équation (5), nous obtenons:

$$\frac{[CH_3COOH]\cdot 10^{-14}}{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}=K_{hydrolyse}$$

Mais la fraction $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}$ est la quantité inverse de K_{acide}; elle est égale à $1 : K_{acide}$.

Par conséquent, on peut écrire:

$$K_{hydrolyse}=\frac{10^{-14}}{K_{acide}}$$

et

$$\frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]}=\frac{10^{-14}}{K_{acide}} \qquad (6)$$

Conformément à l'équation ionique de la réaction, il apparaît dans la solution lors de l'hydrolyse une molécule de $[CH_3COOH]$ pour chaque ion H^+ formé, d'où $[CH_3COOH] = [OH^-]$.

Étant donné que la dissociation de CH_3COOH donne très peu d'ions CH_3COO^-, on peut admettre à ce moment que $[CH_3COO^-] \approx C_{sel}$.

Compte tenu de cela, nous obtiendrons à partir de l'équation (6):

$$\frac{[OH^-]^2}{C_{sel}} = \frac{10^{-14}}{K_{acide}}$$

et

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{sel}}{K_{acide}}} \tag{7}$$

En rendant logarithmique cette équation et en changeant les signes des logarithmes, nous trouvons:

$$-\log [OH^-] = 7 + \frac{1}{2} \log K_{acide} - \frac{1}{2} \log C_{sel}$$

et

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_{acide} - \frac{1}{2} \log C_{sel}$$

Mais pH = 14 — pOH. On trouve définitivement de là la formule de calcul du pH au point équivalent dans le cas du titrage considéré:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{acide} + \frac{1}{2} \log C_{sel} \tag{8}$$

Calculons d'après cette formule le pH au point équivalent pour le titrage d'une solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution 0,1 N de NaOH (ou inversement). Vu qu'on peut négliger le changement de volume lors du titrage (p. 284), on estime que la concentration du sel est égale à la concentration initiale de l'acide, c'est-à-dire à 0,1 M. Il en résulte que:

$$pH = 7 + \frac{4,73}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 = 7 + 2,37 - 0,5 = 8,87$$

Passons maintenant au calcul du pH pour ceux des moments du titrage où l'on a ajouté un excès de NaOH à la solution. Cet excès est présent dans la solution en même temps que le sel CH_3COONa, formé lors de la réaction, dont les solutions ont une réaction alcaline et, pour cette raison, elles doivent renforcer l'action de l'alcali NaOH, c'est-à-dire augmenter le pH créé par celui-ci. En réalité, cette augmentation est tellement négligeable qu'on peut ne pas en tenir comp-

te*. En d'autres mots, on peut admettre que la valeur de pH est déterminée exclusivement par NaOH libre présent dans la solution. Puisque cet alcali est fort, on peut estimer que la concentration en ions OH^- est égale à la concentration totale de NaOH. A la fin du saut, l'excès de NaOH sera égal à 0,1 ml de solution 0,1 N pour un volume de 100 ml**. Pour un litre, cela représente 1 ml de solution

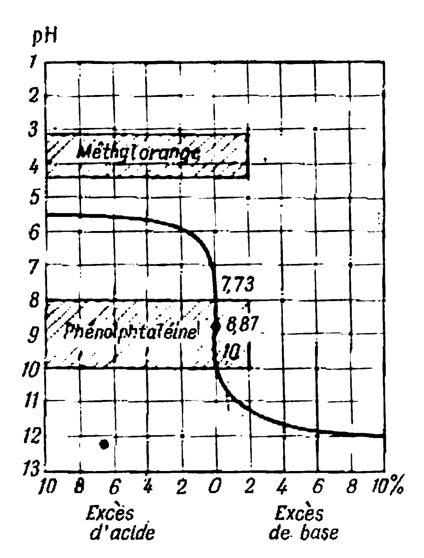


Fig. 47. Courbe de titrage d'une solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution 0,1 N de NaOH (ou inversement)

0,1 N; ce ml contient 0,1 : 1000, c'est-à-dire 10^{-4} ion-g de OH^-. Par conséquent, la concentration en ions OH^- est égale à 10^{-4} ion-g/l, la concentration en ions H^+ représente $10^{-14} : 10^{-4} = 10^{-10}$ ion-g/l, et le pH de la solution est égal à 10. De cette manière, on obtient la même valeur du pH que dans le cas du titrage d'une solution 0,1 N de HCl. Les points suivants de la courbe de titrage et les points de la courbe examinée ci-dessus (fig. 45) coïncideront de même.

Les résultats des calculs des valeurs du pH sont présentés au *Tableau 12*.

---

* Cela est dû au fait que la présence d'un alcali fort NaOH diminue fortement l'hydrolyse du sel CH_3COONa. Toutefois, cela ne se produit qu'à condition que l'acide titré ne soit pas trop faible. Dans le cas contraire, on ne peut négliger l'hydrolyse du sel et lors du calcul des valeurs du pH il faut se servir d'autres formules, plus complexes, qui ne sont pas examinées dans ce manuel.

** Ceci est vrai dans la mesure où l'on ne tient pas compte du changement de volume s'opérant lors du titrage.

Tableau 12

Variation du pH lors du titrage de 100 ml de solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution 0,1 N de NaOH (ou inversement)

NaOH ajouté (ml)	Excès (ml) d'acide	Excès (ml) d'alcali	$\frac{C_{acide}}{C_{sel}}$	Calculs	pH
0	100,0			$pH=\frac{4,73}{2}-\frac{1}{2}\log 0,1$	2,87
2,0	98,0		98/2	$pH=4,73-\log 98+\log 2$	3,04*
15,0	85,0		85/15	$pH=4,73-\log 85+\log 15$	3,98
31,0	69,0		69/31	$pH=4,73-\log 69+\log 31$	4,38
50,0	50,0		50/50	$pH=4,73-\log 50+\log 50$	4,73
90,0	10,0		10/90	$pH=4,73-\log 10+\log 90$	5,68
99,0	1,0		1/99	$pH=4,73-\log 1+\log 99$	6,73
99,9	0,1		0,1/99,9	$pH=4,73-\log 0,1+\log 99,9$	7,73
100 (point équivalent)				$pH=7+\frac{4,73}{2}+\frac{1}{2}\log 0,1$	8,87
100,1		0,1		$[OH^-]=10^{-4}$; $[H^+]=10^{-10}$	10
101,0		1,0		$[OH^-]=10^{-3}$; $[H^+]=10^{-11}$	11
110,0		10,0		$[OH^-]=10^{-2}$; $[H^+]=10^{-12}$	12
200,0		100,0		$[OH^-]=10^{-1}$; $[H^+]=10^{-13}$	13

* Les valeurs du pH pour 2,15 et 31 ml de NaOH sont calculées afin de les confronter avec la zone de virage du méthylorange; lors de l'établissement de la courbe de titrage, on peut négliger ces données.

Sur la base des données obtenues, nous traçons la courbe de titrage (fig. 47) comme on le fait d'habitude.

En comparant cette courbe avec la courbe de titrage d'une solution 0,1 N de HCl, nous voyons que : a) le point équivalent ne coïncide déjà plus ici avec le point neutre, comme c'était le cas de HCl, il se trouve dans des solutions alcalines précisément au pH 8,87; b) le saut du pH sur cette courbe de titrage est plus limité que dans le cas du titrage de HCl, il s'étend précisément du pH 7,73 (pour un excès d'acide de 0,1 ml) jusqu'au pH 10 (pour un excès d'alcali de 0,1 ml); c) il faut donc conclure que, lors du titrage de l'acide acétique, des quatre indicateurs couramment employés on ne peut utiliser que la phénolphtaléine. En ce qui concerne le méthylorange, sa couleur, correspondant au pH 4, apparaît au moment où l'on n'a titré que 15 % de la quantité totale de CH_3COOH (voir *Tableau 12*). Par conséquent, l'erreur d'indicateur de titrage représente

dans ce cas près de 85%. Ce qui est encore plus important, c'est la lenteur du changement de teinte de l'indicateur près du point équivalent. Pour parcourir toute la gamme des nuances de l'indicateur considéré du rose pur qui correspond au pH $\approx$ 3,1 (pour une dépense de 2 ml de solution de NaOH) au jaune pur qui correspond au pH $\approx$ $\approx$ 4,4 (pour une consommation de 31 ml de solution de NaOH), il faut ajouter 29 ml de solution 0,1 N de NaOH (voir *Tableau 12*) pour 100 ml de solution de CH_3COOH à titrer. Cela représente environ 7,25 ml de solution d'alcali pour 25 ml de solution à titrer. Il est évident qu'en présence d'un changement, si lent, de couleur de l'indicateur, il est impossible de titrer l'acide acétique à l'aide de celui-ci.

Le méthylrouge avec le pT $\approx$ 5,5 ne convient pas non plus dans ce cas. Même le tournesol (dont le pT $\approx$ 7) a une erreur d'indicateur d'environ 0,5 % lors du titrage de l'acide acétique, il ne change pas non plus sa couleur avec une rapidité suffisante.

Il n'y a que pour la phénolphtaléine dont l'indice de titrage se trouve dans le domaine du saut du pH (pT = 9) et d'ailleurs très près du point équivalent (pH 8,87) qu'on obtient une erreur très faible ($\sim$ 0,02 %) et une modification brusque de la coloration par suite de l'addition d'une seule goutte d'alcali.

La cause de la diminution du saut sur la courbe de titrage de l'acide acétique par rapport à celle qui se présente dans le cas de l'acide chlorhydrique est évidente: CH_3COOH en tant qu'acide faible crée dans la solution une concentration en ions H^+ beaucoup plus faible que ne le fait HCl. C'est pour cette raison que le saut sur la courbe de titrage doit commencer ici pour une valeur beaucoup plus forte du pH (7,73) que ce n'était le cas de HCl (pH 4). Or, ce saut se termine de la même manière dans les deux cas (avec pH 10) étant donné qu'on titre au moyen de la même solution alcaline.

Il découle de tout ce qui vient d'être dit *que plus l'acide à titrer est faible, plus le domaine du saut du pH sur la courbe de titrage est limité*. Ceci est illustré par la fig. 48 d'après laquelle on voit que pour $K = 10^{-9}$, le saut disparaît complètement. On en déduit que le titrage d'un acide très faible de ce type n'est possible avec aucun indicateur. Le calcul montre qu'*on ne peut titrer avec une précision à 1% près* (précision correspondant à celle des mesures effectuées en analyse volumétrique) *que des acides* pour lesquels $K \gg 10^{-7}$.

On peut arriver à cette conclusion en faisant, par exemple, le raisonnement suivant: pour que la précision de titrage soit égale à 0,1, il est indispensable que pas plus de 0,1 % des corps de départ n'ayant pas réagi se trouvent en équilibre avec les produits de réaction au point équivalent. Par exemple, lors du titrage d'une solution 0,1 N d'acide faible (HA) par une solution de NaOH, il doit rester au point équivalent pas plus de 0,1 % d'acide libre (HA) et des ions OH^- dus à la réaction de l'hydrolyse. En d'autres termes, la plus grande

concentration tolérable de ces corps au point équivalent est égale à:

$$[HA]=[OH^-]=\frac{0{,}1\cdot 0{,}1}{100}=10^{-4}\,M$$

La concentration du sel NaA qui s'est formé lors de la réaction (et, par conséquent, la concentration des anions A^-) doit être égale à 0,1 (si on néglige le changement du volume de la solution s'opérant lors du titrage).

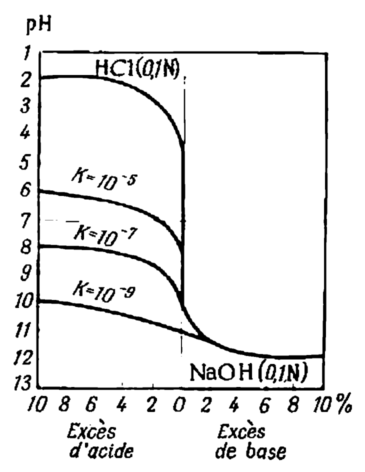


Fig. 48. Liaison entre la constante de dissociation de l'acide à titrer et les valeurs du saut sur la courbe de titrage.

En substituant les concentrations mentionnées dans l'équation de la constante d'hydrolyse du sel NaA, nous avons:

$$\frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

Nous obtenons:

$$\frac{10^{-4}\cdot 10^{-4}}{10^{-1}}=\frac{10^{-14}}{K_{HA}}$$

d'où

$$K_{HA}=\frac{10^{-14}\cdot 10^{-1}}{10^{-8}}=10^{-7}$$

Par conséquent, si K_{HA} est égale ou supérieure à 10^{-7}, l'acide peut être titré avec une précision satisfaisante. Au contraire, pour $K_{HA} < 10^{-7}$, il est impossible de titrer l'acide considéré avec une précision suffisante.

Comme on le voit d'après ce qui a été exposé ci-dessus, pour $K = 10^{-7}$, la concentration en ions OH^- au point équivalent est égale à 10^{-4}. Par conséquent, au point considéré $[H^+] = 10^{-10}$ et pH = 10*. On en déduit que pour

* On peut également se convaincre de ce que cela est juste en utilisant la formule connue (8) pour le calcul du pH au point équivalent (p. 297):

$$pH=7+\frac{1}{2}\,pK+\frac{1}{2}\log C_{sel}=7+\frac{7}{2}-0{,}5=10$$

les cas possibles dans la pratique de titrage d'un acide faible, la valeur de pH au point équivalent ne doit pas dépasser 10. Pour cette raison, on utilise lors du titrage uniquement des indicateurs pour lesquels la valeur de pT ne dépasse pas non plus 10.

Il convient de remarquer qu'on réussit parfois à augmenter considérablement la force d'un acide faible en introduisant dans la solution un corps quelconque qui forme avec celui-ci un acide complexe. Par exemple, l'acide borique H_3BO_3 qui est l'un des acides organiques les plus faibles ($K = 5{,}7\cdot 10^{-10}$) ne peut pas être directement titré par un alcali en présence d'aucun des indicateurs. Dans le cas des deux indicateurs les plus convenables d'après leur pT, la thymolphtaléine (pT = 10) et la phénolphtaléine (pT = 9), on obtient une erreur d'indicateur de 15 % dans le premier cas et celle de 37 % dans le deuxième. Si l'on ajoute préalablement à l'acide borique de la mannite, du glucose ou de la glycérine, qui forment avec l'acide borique des acides complexes beaucoup plus sensiblement dissociés, on peut titrer H_3BO_3 avec suffisamment de précision par la phénolphtaléine*.

§ 64. Titrage des bases faibles par des acides forts (ou inversement)

Supposons, par exemple, qu'on titre 100 ml de solution 0,1 N de NH_4OH ($K = 1{,}8\cdot 10^{-5}$, $pK = 4{,}75$) par une solution 0,1 N de HCl. Au point initial du titrage, il y a une solution 0,1 N d'une base faible NH_4OH dont le pH est calculé d'après l'équation:

$$\frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{base} = 1{,}8\cdot 10^{-5}$$

Etant donné que $[NH_4^+] = [OH^-]$ et $[NH_4OH] \approx C_{base}$ on peut écrire:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{base}\cdot C_{base}}$$

et

$$pOH = \frac{1}{2}\,pK_{base} - \frac{1}{2}\log C_{base} \qquad (1)$$

On en déduit que:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}\,pK_{base} + \frac{1}{2}\log C_{base} \qquad (2)$$

Il est évident que l'équation (1), obtenue par déduction de la formule (2), est tout à fait analogue à l'équation obtenue auparavant pour les solutions d'acides faibles:

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_{acide} - \frac{1}{2}\log C_{acide}$$

* Plus exactement, ce n'est pas H_3BO_3 que l'on titre, mais les acides complexes qui se sont formés.

La seule différence consiste en ce qu'au lieu de donner la valeur du pH, elle détermine la valeur du pOH.

La même chose a lieu lors du calcul des points intermédiaires du titrage; cela se reproduit également pour le point équivalent. Les méthodes de déduction des formules correspondantes sont analogues à celles décrites ci-dessus (ceux qui le veulent pourront faire individuellement ces déductions).

Pour les points intermédiaires du titrage là où il est présent dans la solution en même temps que le sel NH_4Cl, formé au cours de la réaction la base libre (NH_4OH) non titrée, on peut écrire:

$$pOH = pK_{base} - \log \frac{C_{base}}{C_{sel}}$$

et

$$pH = 14 - pK_{base} + \log \frac{C_{base}}{C_{sel}} \quad (3)$$

Au point équivalent, quand il existe dans la solution un sel soumis à l'hydrolyse d'après l'équation:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

en nous référant à l'équation de la constante d'hydrolyse:

$$\frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{base}}$$

nous trouvons:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{base} - \frac{1}{2} \log C_{sel} \quad (4)$$

Il convient de tenir compte de ce que cette formule diffère de celle que l'on a trouvée auparavant pour le pH des solutions des sels d'acides faibles et de bases fortes uniquement par le fait que dans la formule connue (8) les membres $\frac{1}{2}$ pK et $\frac{1}{2} \log C_{sel}$ étaient ajoutés à 7 (étant donné que la valeur obtenue du pH devait être supérieure à 7). Dans le cas considéré, cette valeur est inférieure à 7 et, pour cette raison, il faut soustraire ces membres de 7.

Pour les points du titrage, correspondant à l'addition d'un excès de HCl, la valeur du pH est calculée d'après la concentration totale de HCl dans la solution par un procédé que nous connaissons déjà d'après ce qui a été cité plus haut.

Le calcul de la courbe de titrage est présenté au *Tableau 13*, et la courbe elle-même à la fig. 49.

D'après ce tableau, on voit que: a) le point équivalent se trouve dans le domaine des solutions acides (pH 5,12); b) le domaine du saut

Tableau 13

Variation du pH lors du titrage de 100 ml de solution 0,1 N de NH_4OH par une solution 0,1 N de HCl (ou inversement)

HCl ajouté (ml)	Excès (ml) de NH_4OH	Excès (ml) de HCl	$\frac{C_{base}}{C_{sel}}$	Calculs	pH
0	100			$pH = 14 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2}\log 0,1$	11,13
65	35		35/65	$pH = 14 - 4,75 + \log 35 - \log 65$	9,02
90	10		10/90	$pH = 14 - 4,75 + \log 10 - \log 90$	8,30
99	1		1/99	$pH = 14 - 4,75 + \log 1 - \log 99$	7,25
99,9	0,1		0,1/99,9	$pH = 14 - 4,75 + \log 0,1 - \log 99,9$	6,24
100 (point équivalent)				$pH = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2}\log 0,1$	5,12
100,1		0,1		$[H^+] = 10^{-4}$	4,0
101,0		1,0		$[H^+] = 10^{-3}$	3,0
110,0		10,0		$[H^+] = 10^{-2}$	2,0
200,0		100,0		$[H^+] = 10^{-1}$	1,0

du pH s'étend de pH 6,24 à pH 4,00 (c'est-à-dire en tout sur 2,24 unités de pH), alors que lors du titrage d'une solution 0,1 N de NaOH par l'acide chlorhydrique 0,1 N ce domaine s'étendait sur 6 unités de pH.

Donc, on peut dire que *plus la base titrée est faible, plus le saut du pH sur la courbe de titrage est étroit et d'autant plus le choix des indicateurs pouvant être utilisés pour ce titrage est limité.* A cause de l'absence du saut de pH*, il est impossible de titrer avec exactitude les bases très faibles dont le $K < 10^{-7}$; il en est de même pour les acides très faibles.

On peut appliquer au titrage examiné tous les indicateurs pour lesquels la valeur du pT se trouve comprise entre des limites allant de 6,25 à 4,0. Le méthylorange (pT = 4,0) et le méthylrouge (pT = = 5,5) conviennent particulièrement bien, mais il est impossible de titrer avec la phénolphtaléine (pT = 9).

* On a indiqué p. 298 que dans les cas où il est pratiquement possible de titrer les acides faibles, le pH au point équivalent ne dépasse pas 10. De même, on peut prouver qu'au cours du titrage des bases faibles, la valeur de pH au point équivalent ne doit pas être inférieure à 4. Par conséquent, on ne peut utiliser dans la méthode de neutralisation que les indicateurs dont les valeurs du pT ou du pK (ces valeurs étant voisines) ne sortent pas des limites comprises entre 4 et 10. Les indicateurs mentionnés dans le *Tableau 10* (p. 281), du méthylorange (pT = 4) à la thymolphtaléine (pT = 10), satisfont à cette condition.

En effet, on voit d'après le *Tableau 13* que l'indice de titrage de la phénolphtaléine (pT = 9) est atteint au moment où l'on n'a

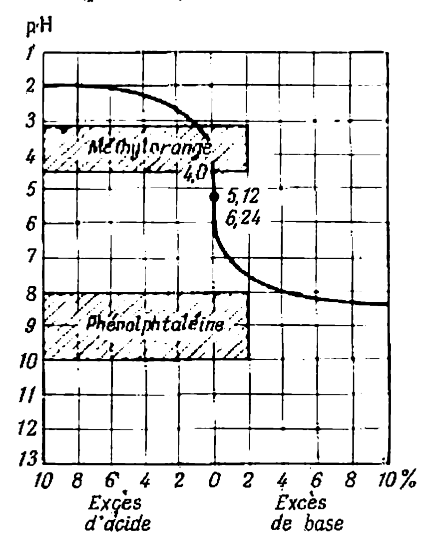


Fig. 49. Courbe de titrage d'une solution 0,1 N de NH_4OH par une solution 0,1 N de HCl (ou inversement)

titré rien que ~ 65% de NH_4OH. Etant donné qu'à cette valeur la courbe monte graduellement, la couleur de la phénolphtaléine change très lentement et progressivement; donc le titrage de NH_4OH au moyen de cet indicateur est impossible.

§ 65. Titrage des acides faibles par des bases faibles (et inversement)

Lors du titrage des acides faibles par des bases faibles (ou inversement), la partie de la courbe de titrage correspondant à l'acide est analogue au cas du titrage d'un acide faible par une base forte. La partie alcaline de la courbe de titrage coïncide avec la courbe de titrage d'une base faible par un acide fort. On trouve de la manière suivante la valeur de pH au point équivalent à partir de l'équation de la constante d'hydrolyse du sel.

Supposons, par exemple, qu'on titre de l'acide acétique par une solution de NH_4OH. Le sel formé est hydrolysé d'après d'équation:

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

ou

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

d'où

$$K_{\text{hydrolyse}} = \frac{[NH_4OH] \cdot [CH_3COOH]}{[NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]} \qquad (1)$$

En substituant dans cette équation aux concentrations de NH_4OH et CH_3COOH leurs valeurs trouvées à partir des équations des constantes de dissociation correspondantes, nous obtiendrons:

$$K_{\text{hydrolyse}} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_{\text{base}} K_{\text{acide}} [NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]} =$$

$$= \frac{[OH^-] \cdot [H^+]}{K_{\text{base}} \cdot K_{\text{acide}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{base}} K_{\text{acide}}} \qquad (2)$$

En substituant la valeur trouvée de $K_{\text{hydrolyse}}$ dans l'équation (1) et en remarquant que d'après l'équation de l'hydrolyse:

$$[NH_4^+] = [CH_3COO^-] = C_{\text{sel}} \quad \text{et} \quad [NH_4OH] = [CH_3COOH]$$

nous trouverons

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{C_{\text{sel}}^2} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{base}} K_{\text{acide}}}$$

Substituons dans cette équation la valeur de $[CH_3COOH]$ provenant de l'équation de la constante de dissociation de l'acide acétique, ceci donne:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_{\text{acide}}} = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{sel}}}{K_{\text{acide}}}$$

Nous obtiendrons alors:

$$\frac{[H^+] \cdot C_{\text{sel}}}{K_{\text{acide}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{sel}}^2}{K_{\text{base}} \cdot K_{\text{acide}}}}$$

d'où

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{acide}}}{K_{\text{base}}}}$$

En rendant logarithmique cette équation et en changeant les signes des logarithmes, nous obtenons en définitive:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{acide}} - \frac{1}{2} pK_{\text{base}} \qquad (3)$$

Ainsi, dans le cas considéré, vu que $pK_{\text{acide}} = 4,73$ et que $pK_{\text{base}} = 4,75$, on a

$$pH = 7 + 2,37 - 2,38 = 6,99$$

Indépendamment de la concentration du sel, le pH de la solution au point équivalent est pratiquement égal à 7, c'est-à-dire qu'il coïncide avec le point neutre. Toutefois, ce fait n'a lieu que dans le cas où $pK_{\text{acide}} = pK_{\text{base}}$, c'est-à-dire si l'acide et la base qui réagis-

sent sont de force égale. Si l'acide est plus fort (c'est-à-dire si $pK_{acide} < pK_{base}$), le pH de la solution de sel est inférieur à 7. La solution a donc une réaction acide. Dans le cas contraire, pH > 7, la solution du sel aura donc une réaction alcaline.

En considérant que le cas examiné n'a pas d'intérêt pratique, nous ne mentionnerons pas le calcul de la courbe de titrage et nous ne présenterons que la courbe (fig. 50).

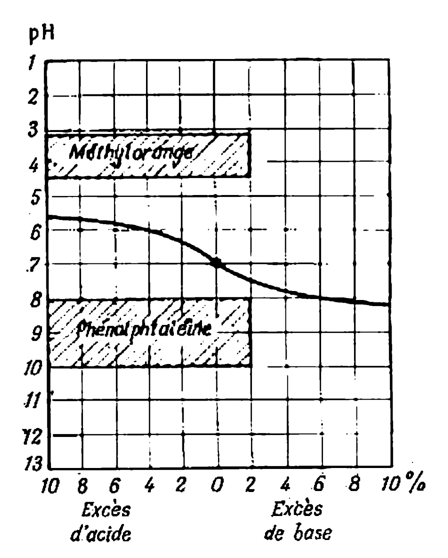


Fig. 50. Courbe de titrage d'une solution 0,1 N de CH_3COOH par une solution 0,1 N de NH_4OH (ou inversement)

Comme on le voit d'après la fig. 50, le saut du pH est ici entièrement absent. Cela signifie qu'il est impossible de procéder ici à un titrage précis en présence d'aucun des indicateurs connus. Il s'ensuit que *lors du titrage par la méthode de neutralisation l'un des corps réagissants doit être un électrolyte fort.*

Pour qu'il soit possible de titrer non seulement des acides ou des bases forts, mais également des acides ou des bases faibles, on utilise obligatoirement des solutions de base et d'acide forts en tant que solutions étalons.

Rappelons que le saut du pH disparaît également quand on titre un acide ou une base très faibles, ou au cas où l'on utilise des solutions très diluées. Le calcul montre que pour obtenir la précision de titrage de l'ordre de 0,1%, il est indispensable que les valeurs de K_{acide} ou K_{base} ne soient pas inférieures à 10^{-7} et que la concentration des solutions ne soit pas inférieure à 0,0001 N.

Pour conclure, examinons le cas où la solution à titrer, outre l'acide ou la base à titrer, contient également des substances étrangères qui influent sur la valeur de pH au point équivalent. Supposons, par exemple, qu'on titre par NaOH une solution renfermant également NH_4Cl en plus de HCl. Avec quel indicateur faut-il faire le titrage indiqué ? Pour répondre à cette question, tenons compte du fait qu'au point équivalent la solution en plus de NaCl contient également de NH_4Cl qui donne à la solution une réaction acide. Par conséquent, le point équivalent se trouvera non pas à pH 7 mais à pH < 7, ainsi que cela se passerait pour le titrage de HCl par une solution ammoniacale. C'est pour cette raison qu'il faut prendre le même indicateur que l'on a choisi dans le dernier cas, c'est-à-dire le méthylorange ou le méthylrouge. Si, à la place de ces indicateurs, on prenait la phénolphtaléine, le titrage serait terminé pour pH 9. Pour amener le pH de la solution jusqu'à cette valeur ce n'est pas seulement une goutte excédentaire d'alcali qu'il faudrait utiliser, ainsi que cela se passe lors du titrage de HCl pur (sans NH_4Cl), mais on devrait dans ce cas employer une grande quantité de NaOH.

NaOH ajouté réagirait alors avec NH_4Cl d'après l'équation :

$$NaOH + NH_4Cl = NH_4OH + NaCl$$

à la suite de quoi le pH de la solution augmenterait très lentement.

Dans le cas du titrage d'un mélange de NaOH et de CH_3COONa, il est indispensable d'utiliser le même indicateur que lors du titrage de l'acide acétique par NaOH, c'est-à-dire la phénolphtaléine, étant donné que le pH de la solution au point équivalent est déterminé dans les deux cas en présence du même corps (CH_3COONa). Au contraire, l'utilisation des indicateurs tels que le méthylorange ou le méthylrouge n'est pas admissible dans ce cas-là; avec ces indicateurs, la solution correspondante serait fortement surtitrée et le changement de couleur de l'indicateur ne serait pas suffisamment brusque.

§ 66. Pouvoir tampon

A l'examen des courbes de titrage, on voit qu'il existe des secteurs de deux types différents. Plus exactement, c'est dans le domaine du saut que les courbes ont une allure presque verticale, de sorte que l'addition d'une quantité extrêmement faible d'acide ou de base provoque alors une modification excessivement forte de la valeur du pH de la solution. Au contraire, dans d'autres secteurs, ces courbes ont une allure douce, presque horizontale. Cela signifie que dans les moments correspondants du titrage la solution ne change presque pas son pH par suite d'une addition d'acide ou de base. On dit de ces solutions qu'elles ont le *pouvoir tampon* ou qu'elles sont des *tampons*.

La dénomination «tampon» a été donnée à ces solutions pour cette raison-là : de la même manière que les tampons des wagons de chemin de fer amortissent les chocs, les solutions tampons régularisent l'action de toutes sortes de facteurs qui font varier la valeur de pH. Si l'on introduit un tampon quelconque dans le système des corps qui réagissent, le pH restera presque constant malgré la formation lors de la réaction d'un acide ou d'une base.

A titre d'exemple, qui illustre ce qui vient d'être dit, rappelons la réaction de séparation de l'ion Zn^{++} des autres cations du groupe III, en le faisant précipiter par le sulfure d'hydrogène. L'expérience montre que ZnS est entièrement précipité au pH 2, alors que CoS, NiS et les autres sulfures des cations du groupe III ne sont pas précipités dans ces conditions. Pour cette raison, si, après avoir préalablement neutralisé la solution, on lui ajoute une quantité suffisante du mélange tampon ayant le pH 2, et si l'on fait ensuite passer H_2S à travers la solution, l'ion Zn^{++} sera entièrement précipité, bien que lors de la réaction il se forme un acide, par exemple:

$$ZnCl_2 + H_2S = \downarrow ZnS + 2HCl$$

Tous les autres cations du groupe III resteront dans la solution au cours de cette réaction. Le tampon qui convient à la séparation indiquée est le mélange d'acide formique HCOOH libre et du sel de cet acide, le formiate d'ammonium ou le formiate de sodium; ce mélange s'appelle mélange tampon formique.

La cause de l'effet tampon de ce mélange est aisée à comprendre. Or, l'acide fort formé lors de la réaction réagit dans ce cas avec le formiate en formant une quantité équivalente d'acide formique relativement faible:

$$HCOONH_4 + HCl = NH_4Cl + HCOOH$$

ou

$$HCOO^- + H^+ = HCOOH$$

En d'autres mots, presque tous les ions H^+ introduits dans la solution ne resteront pas à l'état libre et seront fixés par les ions formiate $HCOO^-$, c'est pourquoi le pH de la solution changera très peu.

On observe également le même phénomène lors de l'introduction d'une base quelconque dans une solution contenant un tampon formique. Dans ce cas, les ions OH^- de la base ne resteront pas à l'état libre, mais se combineront tout de suite aux ions H^+ de l'acide formique. Autrement dit, il se produira la réaction suivante:

$$OH^- + HCOOH = H_2O + HCOO^-$$

Par conséquent, le pH de la solution dans ce cas ne changera presque pas non plus.

On voit également que les mélanges des acides faibles avec leurs sels doivent en effet posséder du pouvoir tampon d'après les courbes de titrage correspondantes. Par exemple, un secteur d'allure douce de la courbe de titrage de l'acide acétique par NaOH (fig. 47) dans sa partie correspondant à l'acide coïncide aux moments où seule une partie de CH_3COOH a été titrée (c'est-à-dire transformée en sel); quant à l'autre partie de CH_3COOH, elle existe à l'état libre. Par conséquent, le mélange de CH_3COOH et de CH_3COONa est un tampon qui fait varier très lentement la valeur de pH lors de l'addition d'un acide ou d'un alcali (mélange tampon d'acétate).

La valeur de pH de ce mélange tampon est facile à calculer pour n'importe quelle concentration d'acide libre ou de sel d'après l'équation bien connue:

$$pH = pK - \log \frac{C_{acide}}{C_{sel}}$$

Ainsi, si la solution contient 0,1 mole d'acide acétique et 0,1 mole de son sel, on a:

$$pH = 4,73 - \log \frac{0,1}{0,1} = 4,73$$

Si l'on ajoute à 1 litre de cette solution 0,01 mole d'un acide fort quelconque, alors 0,01 mole de sel (CH_3COONa) sera transformé en une quantité équivalente d'acide libre (CH_3COOH). Par conséquent, le pH de la solution deviendra égal à:

$$pH = 4,73 - \log \frac{0,11}{0,09} = 4,64$$

De même, après avoir ajouté 0,01 mole de base à 1 litre de solution, nous obtiendrons:

$$pH = 4,73 - \log \frac{0,09}{0,11} = 4,82$$

Par conséquent, dans les deux cas le pH ne changera en tout que de 0,09.

Au contraire, si l'on ajoute la même quantité d'acide ou de base à 1 litre d'eau pure, le pH variera de 5 unités (c'est-à-dire qu'il diminuera de 7 à 2 ou bien qu'il augmentera de 7 à 12). Il n'est pas difficile de voir que le pH du mélange tampon ne change pas non plus si l'on dilue la solution; dans ce cas C_{acide} et C_{sel} varient du même nombre de fois.

La courbe de titrage d'une solution de NH_4OH par l'acide chlorhydrique (voir fig. 49) montre que les mélanges de bases faibles avec leurs sels doivent également posséder du pouvoir tampon, dans le cas considéré $NH_4OH + NH_4Cl$ est une solution tampon étant

donné qu'ici aussi le secteur de la courbe de titrage qui correspond à la présence de ces corps dans la solution est également à allure douce. La valeur de pH de ce genre de mélange est calculée d'après la formule:

$$pH = 14 - pK_{base} + \log \frac{C_{base}}{C_{sel}}$$

Le mélange de quantités équivalentes de NH_4OH et de NH_4Cl crée un pH égal à $14 - pK_{base} = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$.

Rappelons qu'on se sert constamment de ce mélange tampon dans l'analyse qualitative, par exemple lors de la séparation des cations du groupe II des cations du groupe I; on s'en sert également pour séparer les cations du groupe III des groupes II et I. Dans les deux cas, la présence d'un mélange tampon ammoniacal empêche le dépôt de l'hydroxyde (ou du carbonate basique) de magnésium dont le produit de solubilité n'est pas atteint avec le pH ≈ 9.

Les mélanges de sels acides à plusieurs fonctions doivent également posséder un pouvoir tampon. C'est, par exemple, le cas de $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ où le premier joue le rôle de l'acide faible et le deuxième celui de son sel.

Enfin, on voit d'après les courbes de titrage des acides forts par des bases fortes ou inversement (voir fig. 45 et 46) que les acides forts aussi bien que les bases fortes possèdent également le pouvoir tampon (si leur concentration dans la solution est suffisamment grande); en effet, dans ce cas, les secteurs correspondants de la courbe de titrage ont également une allure tout à fait douce. Evidemment, le mécanisme du pouvoir tampon est ici entièrement différent de celui qui a été examiné ci-dessus. Cela est dû au fait qu'en présence de concentration d'acide (ou de base) dans la solution, suffisamment forte, pour provoquer une variation quelque peu perceptible du pH de cette solution, il faut y ajouter suffisamment d'acide ou de base. L'addition de petites quantités d'acide ou de base ne change pratiquement pas la valeur du pH.

Ainsi, si l'on ajoute 0,01 mole de HCl à 1 litre de solution 0,1 N de HCl, dont le pH est égal à 1, la concentration en ion H^+ augmentera jusqu'à 0,11 ion-g/l et le pH diminuera jusqu'à 0,96, c'est-à-dire en tout de 0,04. De même, lors de l'addition de 0,01 mole de NaOH, la concentration en ions H^+ dans la solution diminuera jusqu'à 0,09, c'est-à-dire que le pH augmentera jusqu'à 1,05. La valeur du pH change insensiblement lors de l'addition de petites quantités d'acides ou de bases à des solutions suffisamment concentrées d'une base forte. Au contraire, des solutions très diluées d'acides ou de bases forts, ainsi que des solutions de sels et d'eau pure ne possèdent pas de pouvoir tampon. Par exemple, si l'on ajoute 0,01 mole de NaOH à 1 litre de solution contenant 10^{-4} M de HCl, tout l'acide sera transformé

en sel; il restera un excès d'alcali égal à 0,01—0,0001 = 0,0099 M. La concentration en ions OH^- dans la solution obtenue est égale à $[OH^-] = 9,9 \cdot 10^{-3}$, pOH = 2 et pH = 12. Par conséquent, l'addition de 0,01 mole de NaOH a provoqué une variation du pH de 4 à 12.

Compte tenu de ce qui a été dit au sujet du pouvoir tampon, on peut formuler d'une autre façon la règle du choix des indicateurs lors du titrage: *pour chaque réaction donnée il faut choisir les indicateurs qui changent leur couleur au moment où la solution à titrer ne possède pas de pouvoir tampon* étant donné que c'est seulement dans ce cas que le changement de coloration sera suffisamment brusque.

Les mélanges tampons sont largement utilisés dans la pratique de l'analyse, aussi bien qualitative que quantitative, on s'en sert lorsqu'une opération d'analyse quelconque exige de maintenir une valeur déterminée du pH de la solution. On les emploie également lors de la détermination expérimentale du pH (§ 127).

§ 67. Erreur d'indicateur de titrage

Outre l'établissement de courbes de titrage, il existe également une autre méthode du choix des indicateurs (p. 283); elle consiste à calculer l'erreur d'indicateur de titrage. Rappelons que *l'erreur d'indicateur de titrage est celle qui est due à la non-coïncidence de l'indice de titrage de l'indicateur utilisé avec la valeur du pH au point équivalent.* Par suite de cette non-coïncidence, la solution est généralement soit quelque peu surtitrée soit, au contraire, quelque peu sous-titrée. Il en résulte que la solution, après le titrage, contient un certain excès d'acide libre ou de base libre.

Si cet acide excédentaire est fort et, par conséquent, s'il existe dans la solution sous forme d'ions H^+ libres, il faut parler de l'« erreur d'hydrogène », ou bien de l'« erreur-H^+ ». Au contraire, si l'acide est faible et existe presque exclusivement sous forme de molécules non dissociées (HA), c'est l'« erreur acide » ou l'« erreur-HA » qui joue un rôle décisif. De même, si la base excédentaire est forte, elle détermine l'apparition d'une « erreur hydroxyde » ou bien d'une « erreur-OH^- »; si cette base est faible, il faut tenir compte d'une « erreur basique », ou bien d'une « erreur-MeOH ». Examinons la méthode de calcul de ces quatre types d'erreur d'indicateur.

Erreur d'hydrogène de titrage. Supposons que l'indice de titrage de l'indicateur est égal à pT, que la normalité de l'acide fort titré soit N, que le volume de cet acide soit V_1 ml et que le volume total de la solution en fin de titrage soit V_2 ml.

Raisonnons de la manière suivante: chaque millilitre de solution de normalité N contient N : 1000 équivalents-grammes d'acide. De sorte qu'on a pris en tout pour le titrage $NV_1 : 1000$ équivalents-grammes d'acide, contenant le même nombre d'ions-grammes de H^+. Calculons combien il restera d'ions-grammes de H^+ non titrés. Le titrage se termine pour un pH égal au pT de l'indicateur considéré, par exemple pour pH 4 dans le cas du méthylorange ou pour pH 9 dans le cas de la phénolphtaléine, etc. Mais étant donné que le pH = $= -\log [H^+]$, les valeurs indiquées du pH correspondent à des concentrations en ions H^+ respectivement égales à $[H^+] = 10^{-4}$; $[H^+] = 10^{-9}$ ion -g/l, etc. On voit clairement que dans le cas général la concentration en ions H^+ non titrés est égale à $[H^+] = 10^{-pT}$ ion -g/l. Dans la solution qui s'est formée

en fin de titrage et dont le volume est V_2 ml, la quantité d'ions-grammes de H^+ est égale à $\frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000}$.

C'est cette valeur qui représente l'erreur-H^+ recherchée. Pour exprimer cette erreur en pourcentage de la quantité d'ions H^+ prélevée, établissons la proportion:

$$\frac{NV_1}{1000} - 100\ \%$$

$$\frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000} - x\ \%$$

On en déduit que l'erreur-H^+ est égale à:

$$x = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{N \cdot V_1} \cdot 100\ \% \qquad (1)$$

Erreur hydroxyde de titrage. Supposons qu'on titre V_1 ml d'une base forte de normalité N par un acide fort et que le volume de la solution en fin de titrage soit égal à V_2 ml.

En raisonnant comme auparavant, nous trouvons qu'on a pris en tout NV_1: 1000 ions-grammes de OH^-. Le titrage est terminé au pH = pT de l'indicateur, c'est-à-dire au pOH = 14 — pT. Par conséquent, à la fin du titrage $[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$; V_2 ml de la solution contiennent $\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000}$ ions-grammes de OH (erreur-OH^-). Comme dans le cas examiné plus haut, exprimons l'erreur-OH^- en p. cent:

$$\frac{NV_1}{1000} - 100\ \%$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} - x\ \%$$

Par conséquent, l'erreur-OH^- est égale à:

$$x = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{N \cdot V_1} \cdot 100\ \% \qquad (2)$$

Erreur acide de titrage. Pour le calcul de l'erreur acide de titrage, c'est-à-dire de l'erreur due à la présence à la fin du titrage de molécules non dissociées d'acide faible non titré (HA) dans la solution, écrivons tout d'abord l'équation de la constante de dissociation de cet acide faible:

$$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K$$

Transformons cette équation:

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K}$$

HA étant un acide faible, la valeur de [HA] est pratiquement égale à la concentration totale de l'acide libre dans la solution, tandis que la valeur de $[A^-]$ est la concentration du sel. Chaque molécule-gramme de sel est formée par suite de la neutralisation d'une molécule-gramme d'acide. Par conséquent, le rapport $[HA] : [A^-]$ peut être considéré comme le rapport de la concentration de la partie non titrée à celle de la partie titrée de cet acide; on peut admet-

tre ce rapport pour la mesure de la valeur de l'erreur acide. Après avoir remarqué que $[H^+] = 10^{-pT}$ et $K = 10^{-pK}$, nous trouvons d'après l'équation citée ci-dessus:

$$\text{erreur-HA} = \frac{\text{acide non titré}}{\text{acide titré}} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}}$$

En définitive:

$$\text{erreur-HA} = 10^{pK-pT} \quad (3)$$

Si l'on désire procéder au titrage de manière que l'erreur d'indicateur de titrage ne dépasse pas 0,1 %, c'est-à-dire que l'acide non titré ne représente pas plus de 0,001 de la quantité d'acide titré, il faut que:

$$10^{pK-pT} \leqslant 10^{-3}$$

ou

$$pT \geqslant pK + 3$$

Donc, dans les cas où *l'utilisation de l'indicateur considéré provoque l'apparition d'une erreur acide de titrage, cet indicateur n'est applicable qu'à condition que la valeur de l'indice de titrage de l'indicateur* pT *soit supérieure de plus de 3 unités à la valeur de* pK *de l'acide.*

Par exemple, on peut dire à l'avance qu'il n'est possible de titrer avec une précision suffisante l'acide acétique (pK = 4,73) qu'à condition del'utilisation des indicateurs dont l'indice de titrage $pT \geqslant 7{,}73$. Par conséquent, ni le méthylorange (pT = 4), ni le méthylrouge (pT = 5,5), ni même le tournesol (pT = 7) ne conviendront ici. Par contre, la phénolphtaléine (pT = 9) devrait être utilisable si seulement l'erreur-OH ne se trouve pas être trop grande.

Erreur basique de titrage. En raisonnant comme auparavant, on peut écrire:

$$\frac{[Me^+]\cdot[OH^-]}{[MeOH]} = K; \quad \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K}$$

mais

$$\frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{\text{base non titrée}}{\text{base titrée}} = \text{erreur-MeOH}$$

D'autre part, à la fin du titrage, le pH est égal au pT; pOH = 14— pT. Par conséquent:

$$\text{erreur-MeOH} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK+pT-14} \quad (4$$

En raisonnant comme dans le cas précédent, nous trouvons que le titrage peut être suffisamment précis à condition que l'erreur-MeOH soit égale ou inférieure à la quantité 10^{-3}, c'est-à-dire si:

$$pK + pT - 14 \leqslant -3$$

ou

$$pT \leqslant 11 - pK$$

Par exemple, lors du titrage de NH_4OH(pK = 4,75), on peut employer les indicateurs dont $pT \leqslant 6{,}25$. Par conséquent, ni la phénolphtaléine (pT = 9) ni le tournesol (pT = 7) ne seront utilisables ici. Au contraire, le méthylrouge (pT = 5,5) et le méthylorange (pT = 4) devraient convenir tout à fait bien si seulement ils ne dépassent pas l'erreur-H^+admissible.

Appliquons les formules obtenues pour résoudre le problème du choix de l'indicateur; à ces fins, examinons quelques exemples.

Exemple 1. Quelle est l'erreur d'indicateur commise lors du titrage d'une solution 0,1 N de HCl par une solution 0,1 N de NaOH en utilisant le méthylorange ?

S o l u t i o n. Elucidons quelle est l'erreur dont on doit tenir compte dans le cas considéré. Le point équivalent est obtenu ici au pH = 7; on termine le titrage avec le méthylorange au pH = 4. Donc, à la fin du titrage, la solution contiendra une certaine quantité de HCl exédentaire. Comme cet acide est fort, cela provoquera une erreur-H^+.

Puisque la normalité des deux solutions est identique, on utilise pour la réaction des volumes égaux de ces solutions. Cela signifie que le volume de la solution doublera lors du titrage, c'est-à-dire que $V_2 = 2V_1$. D'après la formule (1), nous obtiendrons:

$$\text{erreur-H}^+ = -\frac{10^{-4}\cdot 2V_1}{10^{-1}\cdot V_1}\cdot 100 = -0{,}2\ \%$$

Le signe moins est mis ici en raison de ce que la solution de HCl étudiée est sous-titrée. Du fait que la quantité 0,2 % ne dépasse pas les limites ordinaires des erreurs d'analyse, nous concluons que dans ce cas on peut utiliser le méthylorange.

Exemple 2. Résoudre le même problème dans le cas du titrage au moyen de la phénolphtaléine.

S o l u t i o n. En utilisant la phénolphtaléine, on termine le titrage pour pH 9, c'est-à-dire que la solution de HCl est quelque peu surtitrée. Puisque l'alcali qui sert à titrer est fort, il provoquera une erreur-OH^-. Par conséquent:

$$\text{erreur-OH}^- = +\frac{10^{-(14-9)}\cdot 2V_1}{10^{-1}\cdot V_1}\cdot 100 = +0{,}02\ \%$$

De cette manière, on peut conclure que la phénolphtaléine convient tout à fait bien pour ce titrage.

Exemple 3. Peut-on titrer l'acide chlorhydrique 0,01 N par la soude caustique 0,01 N en se servant du méthylorange ?

S o l u t i o n. Le type de l'erreur est évidemment le même que dans l'exemple 1. D'où la conclusion:

$$\text{erreur-H}^+ = -\frac{10^{-4}\cdot 2V_1}{10^{-2}\cdot V_1}\cdot 100 = -2\ \%$$

Dans ce cas l'erreur est tellement grande qu'elle est inadmissible. Donc, cette fois-ci il est impossible de titrer avec le méthylorange. Au contraire, l'erreur-OH^- sera égale à + 0,2 % si l'on emploie la phénolphtaléine, par conséquent, cet indicateur est tout à fait utilisable pour ce titrage.

Exemple 4. Calculer l'erreur commise lors du titrage d'une solution 0,1 N d'acide acétique par la soude caustique 0,1 N si l'on utilise du méthylorange comme indicateur.

S o l u t i o n. Pour déterminer le type de l'erreur, nous calculons le pH de la solution au point équivalent*:

$$\text{pH} = 7 + \frac{4{,}73}{2} + \frac{1}{2}\log 0{,}05 = 8{,}72$$

Vu que le titrage par le méthylorange est terminé pour pH 4, il y aura dans la solution à la fin du titrage CH_3COOH excédentaire. Or, étant donné que ce

* Lors du calcul, on a tenu compte du doublement du volume de la solution lors du titrage. Par suite de cela, on admet que C_{sel} est égale à 0,05 N. Rappelons que le pK de l'acide acétique est égal à 4,73 (p. 310).

dernier est un acide faible, il provoquera une erreur-HA. Par conséquent, on peut écrire:

$$\text{erreur-HA} = 10^{pK-pT} = 10^{4,73-4} = 10^{0,73}$$

On en déduit que log (erreur-HA) est égal à 0,73 et que, par conséquent, l'erreur-HA est égale à $\sim$ 5,4.

Cela signifie que la partie non titrée de l'acide acétique est en rapport à la partie titrée de celui-ci comme 5,4 est à 1. Autrement dit,pour 6,4 parties de CH_3COOH primitivement prélevé il reste 5,4 parties non titrées. On en déduit facilement l'erreur-HA exprimée en p. cent:

$$6,4 - 100\,\%$$
$$5,4 - x\,\%$$
$$x = \text{erreur-HA} = -\frac{5,4 \cdot 100}{6,4} \approx -84\,\%$$

Conclusion: il est impossible de titrer l'acide acétique au moyen du méthylorange.

Rappelons que nous sommes arrivés à la même conclusion sans faire de calculs en utilisant l'inégalité $pT \gg pK + 3$ (p. 310).

Exemple 5. Résoudre le même problème dans le cas du titrage de CH_3COOH par la phénolphtaléine.

S o l u t i o n. Etant donné que le pH au point équivalent est égal à 8,72 et que pT de la phénolphtaléine à 9,0, la solution de CH_3COOH sera quelque peu surtitrée si l'on utilise cet indicateur. Vu que l'alcali qui sert à titrer est fort, il faudra dans ce cas tenir compte d'une erreur-OH^- :

$$\text{erreur-}OH^- = +\frac{10^{14-9} \cdot 2V_1}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = +0,02\,\%$$

L'indicateur envisagé y convient également tout comme dans le cas du titrage de HCl.

Exemple 6. A quoi sera égale l'erreur d'indicateur lors du titrage d'une solution 0,1 N de NH_4OH par une solution 0,1 N de HCl si on utilise les indicateurs suivants: a) phénolphtaléine; b) méthylorange ?

S o l u t i o n: a) la valeur du pH au point équivalent est égale à:

$$pH = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \log 0,05 = 5,28$$

Le titrage par la phénolphtaléine est terminé pour le pH = 9. A la fin du titrage, il y aura dans la solution un certain excès de NH_4OH. Pour cette raison, on devra tenir compte d'une erreur-MeOH:

$$\text{erreur-MeOH} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25}$$

On en déduit que log (erreur-MeOH) = $-0,25 = \bar{1},75$ et que l'erreur-MeOH = 0,56.

Par conséquent, pour 1,56 partie en poids de NH_4OH primitivement prélevé il reste 0,56 partie en poids non titrée. Etablissons la proportion:

$$1,56 - 100\,\%$$
$$0,56 - x\,\%$$
$$x = \text{erreur-MeOH} = -\frac{0,56 \cdot 100}{1,56} \approx -36\,\%$$

Conclusion: cet indicateur n'y convient pas.

Nous sommes arrivés ainsi à la même conclusion que celle obtenue en utilisant l'inégalité $pT \leqslant 11 - pK$ (p. 310).

b) Dans le cas du titrage de NH_4OH par le méthylorange, le titrage est terminé avec pH 4,0 au lieu de pH 5,28. Ici, il faudra tenir compte d'une erreur-H^+ :

$$\text{erreur-}H^+ = +\frac{10^{-4} \cdot 2V}{10^{-1} \cdot V_1} \cdot 100 = +0{,}2\ \%$$

Par conséquent, l'indicateur considéré convient dans ce cas.

On a montré ci-dessus qu'en calculant l'erreur d'indicateur de titrage, on résout la question de la possibilité d'utiliser un indicateur quelconque prévu à l'avance. Mais si l'indicateur n'est pas désigné, on en choisit un dont l'indice de titrage est le plus proche possible de la valeur de pH au point équivalent (trouvée d'après les formules connues), et on calcule l'erreur d'indicateur de titrage d'après cette valeur.

§ 68. Titrage des diacides et des polyacides

Conformément à la dissociation par degrés des diacides et des polyacides, leur neutralisation s'effectue également par degrés. Par exemple, lors du titrage d'une solution d'acide orthophosphorique

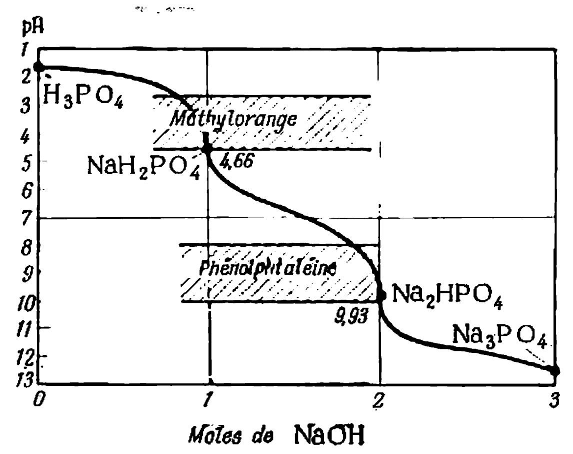


Fig. 51. Courbe de titrage d'une solution 0,1 M de H_3PO_4 par une solution 0,1 N de NaOH

par la soude caustique, les réactions suivantes ont lieu:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

Conformément à ces réactions, la courbe de titrage de H_3PO_4, représentée sur la fig. 51, a non pas un mais trois* points équivalents.

* Sur la fig. 51, on a porté sur l'axe des abscisses le nombre de moles de NaOH pour 1 mole de H_3PO_4.

Le premier de ces points équivalent correspond à la formation d'un sel acide monosubstitué (NaH_2PO_4), le deuxième à la formation d'un sel acide à double substitution (Na_2HPO_4) et le troisième au sel neutre (Na_3PO_4). Le premier point équivalent est obtenu en utilisant une seule mole, le deuxième deux moles et le troisième trois moles de NaOH pour une mole de H_3PO_4. Par exemple, si l'on titre 30 ml de solution 0,1 *M* de H_3PO_4, le premier point équivalent sera obtenu en ajoutant 10 ml, le deuxième 20 ml et le troisième 30 ml d'une solution 0,1 *M* de NaOH.

La position du premier point équivalent est calculée d'après la formule:

$$pH_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \tag{1}$$

Le sel acide NaH_2PO_4, obtenu au premier point équivalent, se dissocie en ions $H_2PO_4^-$ qui, à leur tour, seront partiellement dissociés d'après l'équation:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--}$$

Les concentrations en ions H^+ et en ions HPO_4^{--} dans la solution ne sont pas égales dans ce cas-là étant donné qu'une partie des ions H^+ se combinent aux ions H_2PO_4 en formant des molécules non dissociées de H_3PO_4. La quantité d'ions H^+ utilisés pour réaliser ce phénomène est évidemment égale à la concentration des molécules non dissociées de H_3PO_4 dans la solution. Pour cette raison, on peut écrire:

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{--}] \tag{2}$$

En outre, on peut encore écrire les équations suivantes pour K_1 et K_2:

$$\frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1 \tag{3}$$

$$\frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2 \tag{4}$$

Définissons d'après les équations (3) et (4) les valeurs de $[HPO_4^{--}]$ et $[H_3PO_4]$ et substituons-les dans l'équation (2). Nous obtiendrons alors:

$$[H^+] + \frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{K_1} = \frac{K_2[H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

ou

$$K_1\cdot[H^+]^2 + [H_2PO_4^-]\cdot[H^+]^2 = K_1K_2[H_2PO_4^-]$$

d'où

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1\cdot K_2[H_2PO_4^-]}{K_1 + [H_2PO_4^{--}]}}$$

En considérant que NaH_2PO_4 est un électrolyte fort et que sa molécule forme lors de la dissociation un ion $H_2PO_4^-$, à condition de négliger le deuxième et troisième degrés d'hydrolyse, on peut admettre que:

$$[H_2PO_4^-] \approx C_{sel}$$

Par conséquent

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1\cdot K_2\cdot C_{sel}}{K_1 + C_{sel}}} \tag{5}$$

Si la valeur de K_1 est faible par rapport à la valeur de C_{sel}, on peut négliger K_1 dans le numérateur de la fraction qui se trouve sous le radical. On a alors :

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1\cdot K_2\cdot C_{sel}}{C_{sel}}}=\sqrt{K_1\cdot K_2}$$

En rendant logarithmique cette équation et en changeant les signes des logarithmes, nous obtenons :

$$-\log[H^+]=-\frac{1}{2}\log K_1-\frac{1}{2}\log K_2$$

ou

$$pH=\frac{pK_1+pK_2}{2} \qquad (6)$$

Par conséquent, le pH des solutions de sel acide est égal à la moyenne arithmétique des deux coefficients de force de l'acide correspondant.

Nous trouverons de même que le pH des solutions de Na_2HPO_4 est égal à :

$$pH=\frac{pK_2+pK_3}{2} \qquad (7)$$

Dans ce cas, lors du calcul du pH il faut tenir compte des phénomènes de : a) dissociation des ions HPO_4^{--}, b) combinaison de ces ions HPO_4^{--} aux ions H^+ avec formation de $H_2PO_4^-$. Ces phénomènes sont caractérisés par les constantes :

$$\frac{[H^+]\cdot[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]}=K_3 \quad \text{et} \quad \frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]}=K_2$$

Les valeurs numériques des constantes de dissociation de l'acide phosphorique et les valeurs correspondantes des pK sont :

$K_1=7,51\cdot10^{-3}$; $pK_1=-\log 7,51\cdot10^{-3}=2,12$
$K_2=6,23\cdot10^{-8}$; $pK_2=-\log 6,23\cdot10^{-8}=7,21$
$K_3=2,2\cdot10^{-13}$; $pK_3=-\log 2,2\cdot10^{-13}=12,67$

Par conséquent, on a au premier point équivalent

$$pH_I=\frac{2,12+7,21}{2}=4,66$$

et au deuxième point équivalent

$$pH_{II}=\frac{pK_2+pK_3}{2}=\frac{7,21+12,67}{2}=9,94$$

La valeur du pH au troisième point équivalent peut également être calculée d'après la formule du pH des sels des acides faibles et des bases fortes :

$$pH_{III}=7+\frac{1}{2}pK+\frac{1}{2}\log C_{sel}$$

Bien que cette formule soit déduite pour les sels des monoacides (§ 63), on peut l'utiliser également dans le cas présent avec une précision suffisante pour des recherches pratiques. Cela est dû à ce que

l'hydrolyse de Na_3PO_4 ne se produit essentiellement que dans le premier degré correspondant à l'équation:

$$PO_4^{---} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{--} + OH^-$$

Quant aux degrés d'hydrolyse deuxième et troisième, ils sont tellement faibles qu'on peut ne pas les prendre en considération.

Compte tenu de ce fait et en remarquant que le premier degré d'hydrolyse de Na_3PO_4 dépend de la valeur de K_3, nous obtenons:

$$pH \approx 7 + \frac{12,67}{2} + \frac{1}{2}\log 0,1 \approx 12,8$$

De cette manière, le premier point équivalent (pH 4,6) se trouve près de la zone de virage du méthylorange (pH 3,1 = 4,4), quant au deuxième point équivalent (pH 9,93), il existe dans la zone de virage de la phénolphtaléine (pH 8,0 = 10,0).

Comme on le sait, la possibilité d'utiliser pour le titrage un indicateur quelconque ne dépend pas seulement de la position du point équivalent mais également d'un saut suffisamment brusque du pH sur la courbe de titrage, sans lequel le changement de couleur ne serait pas prononcé.

L'étude de cette question a montré qu'un saut (suffisamment brusque pour permettre un titrage précis) sur la courbe de titrage des diacides et des polyacides n'apparaît qu'à condition que le rapport des valeurs des constantes de dissociation de ces acides (pour les degrés correspondants de dissociation) soit assez grand (pas moins de 10^4). Dans le cas considéré, ces rapports sont égaux à:

pour le premier point équivalent

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7,51 \cdot 10^{-3}}{6,23 \cdot 10^{-8}} \approx 1,2 \cdot 10^5$$

pour le deuxième point équivalent

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,23 \cdot 10^{-8}}{2,2 \cdot 10^{-13}} \approx 3 \cdot 10^5$$

Par conséquent, pour ces deux points équivalents les sauts du pH doivent être suffisamment grands pour permettre un titrage précis de H_3PO_4.

D'après tout ce qui vient d'être exposé, il est clair qu'en présence du méthylorange H_3PO_4 est titré comme un monoacide, c'est-à-dire d'après l'équation:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

L'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal dans le cas considéré à sa molécule-gramme.

Au contraire, avec la phénolphtaléine (ou plus précisément avec la thymolphtaléine) l'acide phosphorique est titré comme suit:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

c'est-à-dire que l'acide phosphorique se comporte comme un diacide. L'équivalent-gramme de H_3PO_4 est ici égal à la moitié de sa molécule-gramme.

Il n'existe pas d'indicateurs avec lesquels il soit possible de titrer d'une façon directe l'acide orthophosphorique en tant que triacide, c'est-à-dire d'après l'équation:

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

Ceci est dû à ce que la valeur de la constante de dissociation correspondante de l'acide orthophosphorique est très faible ($K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$). On sait que (p. 296) déjà pour le $K = 10^{-9}$ le saut sur la courbe de titrage disparaît complètement.

Toutefois, on peut réaliser ce titrage par une méthode indirecte. A ces fins, on remplace H_3PO_4 (en se servant de $CaCl_2$) par une quantité équivalente de HCl que l'on titre:

$$2H_3PO_4 + 3CaCl_2 = \downarrow Ca(PO_4)_2 + 6HCl$$

$$6HCl + 6NaOH = 6NaCl + 6H_2O$$

D'après ces équations, on voit que par suite de l'interaction de H_3PO_4 avec $CaCl_2$, il se forme un sel $Ca_3(PO_4)_2$ peu soluble, ainsi que de l'acide chlorhydrique (en quantité équivalente) que l'on titre par un alcali. L'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal dans ce cas à 1/3 mole.

Arrêtons-nous encore au titrage de l'acide carbonique. Sa neutralisation s'opère d'après les équations:

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Conformément à cela, il existe deux points équivalents* sur la courbe de titrage (fig. 52). L'un de ces points équivalents correspond à la formation de $NaHCO_3$ et l'autre à la formation de Na_2CO_3.

On a pour l'acide carbonique:

$$K_1 = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$$

$$pK_1 = -\log 4{,}31 \cdot 10^{-7} = 6{,}37$$

$$K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_2 = -\log 5{,}61 \cdot 10^{-11} = 10{,}25$$

---

* Sur la fig. 52 on a porté sur l'axe des abscisses le nombre de moles de NaOH correspondant à 1 mole de H_2CO_3.

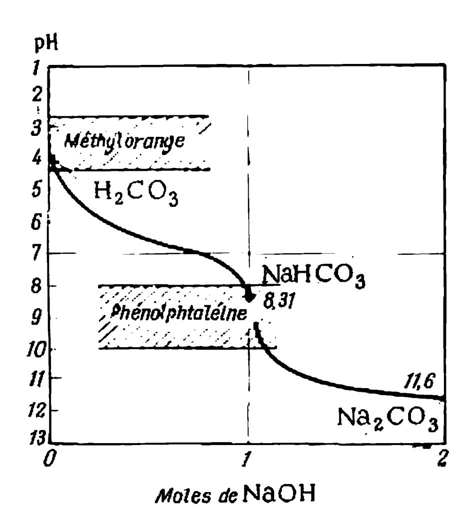


Fig. 52. Courbe de titrage d'une solution de H_2CO_3 par une solution de NaOH

Le pH aux deux points équivalents est respectivement égal à:

$$pH_I = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,37 + 10,25}{2} = 8,31$$

et

$$pH_{II} = 7 + \frac{1}{3} pK_2 + \frac{1}{2} \log C_{sel} = 7 + \frac{10,25}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 \approx 11,6$$

Le premier point équivalent se trouvants à l'intérieur de la zone de virage de la phénolphtaléine, l'acide carbonique est titré en présence de cet indicateur en tant que monoacide. Toutefois, le saut du pH n'est pas suffisamment brusque vu que le rapport des constantes $K : K_2$ est ici un peu inférieur à 10^4 (exactement $0,8 \cdot 10^4$). Pour cette raison, le titrage considéré n'est pas très précis.

Il est évident qu'il est impossible de titrer d'une façon directe l'acide carbonique, considéré en tant que diacide, à cause de la faible valeur de K_2 et de l'absence, pour cette raison, de saut du pH sur la courbe de titrage*.

Le phénomène, l'inverse de celui examiné ci-dessus, a une grande importance pratique; il s'agit plus précisément du titrage d'une solution de Na_2CO_3 par une solution de HCl. Dans ce cas, se déroulent les réactions suivantes:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$
$$NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$$

* On ne peut faire ce titrage que par une méthode indirecte.

Comme on le voit d'après les équations, Na_2CO_3 se transforme d'abord en $NaHCO_3$. Le pH de la solution varie alors de 11,6 à 8,31 (fig. 52).

Si au début du titrage on ajoute à la solution de Na_2CO_3 de la phénolphtaléine, la solution vire au rouge vif.

Lors du passage au point équivalent qui correspond à la formation de $NaHCO_3$, la solution se décolore (pour pH $\approx$ 8).

Si, toutefois, on ajoute à cette solution du méthylorange, elle se colorera en jaune. Au cas où l'on continue à ajouter HCl, la solution reste toujours jaune jusqu'au moment où tout $NaHCO_3$ sera transformé en H_2CO_3 libre. Le pH d'une solution saturée de H_2CO_3 est égal à $\sim$ 4,0, c'est-à-dire qu'il coïncide avec l'indice de titrage de l'indicateur considéré.

Si, dès le début, on avait titré Na_2CO_3 par le méthylorange, on aurait évidemment consommé 2 moles de HCl pour 1 mole de Na_2CO_3, conformément à l'équation:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$$

Lors du titrage au moyen de la phénolphtaléine on dépensera deux fois moins d'acide, c'est-à-dire 1 mole:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

Pour cette raison, on peut dire qu'on ne titre que la moitié de Na_2CO_3 en présence de phénolphtaléine, alors que par le méthylorange ce sel est entièrement titré.

Les différences du titrage de Na_2CO_3 par le méthylorange et par la phénolphtaléine peuvent être utilisées pour doser les alcalis caustiques et les carbonates des métaux alcalins (par exemple, NaOH et Na_2CO_3) au cas où ils coexistent dans une solution (§ 72).

Il faut également tenir compte de cette circonstance lors de la préparation d'une solution titrée étalon d'un alcali. Comme on le sait, les alcalis absorbent CO_2 de l'air et, pour cette raison, ils contiennent toujours des carbonates en tant qu'impuretés. Si on n'élimine pas ces impuretés, le titrage du même volume d'une solution d'un acide fort donnera des résultats différents suivant qu'on le fera en présence de méthylorange ou de phénolphtaléine. Afin d'éviter cela, il est indispensable de prendre des mesures pour obtenir une solution alcaline sans impuretés. La méthode la plus simple consiste à additionner à la solution une petite quantité d'une solution de $BaCl_2$. Dans ce cas les ions CO_3^{--} sont pratiquement entièrement précipités sous forme de $BaCO_3$:

$$CO_3^{--} + Ba^{++} = \downarrow BaCO_3$$

Il existe également d'autres méthodes qui ne sont pas examinées ici.

§ 69. Titrage des solutions de sels

La méthode de neutralisation fournit la possibilité de titrer non seulement les solutions acides ou alcalines, mais également les solutions de certains sels, par exemple de Na_2CO_3 et de $NaHCO_3$. On pourrait également titrer par la soude caustique (avec la phénolphtaléine) en passant de NaH_2PO_4 à Na_2HPO_4 et par l'acide chlorhydrique (avec le méthylorange) en passant de Na_2HPO_4 à NaH_2PO_4. Toutefois, l'application de cette méthode de titrage des sels (les solutions de ceux-ci ayant par suite de l'hydrolyse une réaction alcaline ou acide) est loin d'être toujours possible. Afin d'élucider les causes de ce phénomène, examinons d'une manière générale la question du titrage des solutions de sels.

Il est facile de remarquer que lors du titrage par la solution d'un acide fort de la solution d'un sel du type NaA, formé à partir d'une base forte (NaOH) et d'un acide faible (HA), le pH de la solution doit varier exactement de la même manière qu'il le fait lors du titrage des bases faibles.

Pour nous en convaincre, calculons et traçons la courbe de titrage.

Au début du titrage il y a une solution de sel NaA, dont le pH est calculé d'après la formule:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\, pK_{HA} + \frac{1}{2} \log C_{NaA}$$

établie au § 62.

Aux moments intermédiaires du titrage il existe dans la solution un acide faible libre (HA) formé d'après la réaction:

$$NaA + HCl = HA + NaCl$$

en même temps qu'est présent un reste de sel NaA non titré. On calcule le pH de ces mélanges d'après la formule (§ 62):

$$pH = pK - \log \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

Au point équivalent tout le sel prélevé est transformé en acide HA libre, le pH de celui-ci peut être déterminé d'après la formule (§ 62):

$$pH = \frac{1}{2}\, pK_{HA} - \frac{1}{2} \log C_{HA}$$

Enfin, au cas où il existe un excès d'acide qui sert à titrer, le pH de la solution est calculé comme d'habitude, c'est-à-dire d'après la concentration totale de HCl de la solution*.

* La présence dans la solution d'acide HA libre (dont la dissociation est faible et est d'ailleurs inhibée par la présence d'un acide fort) n'influe pratiquement pas sur la valeur du pH de la solution, et on peut ne pas en tenir compte.

Au *Tableau 14* on donne le calcul de la courbe de titrage d'un sel du type NaA en appliquant ces formules pour le cas où $K_{HA} = 10^{-9}$, c'est-à-dire où $pK_{HA} = 9$; surla fig. 53 on indique la courbe correspondante.

Tableau 14

Variation du pH lors du titrage de 100 ml de solution 0,1 N de sel NaA d'acide faible HA (pK=9) par une solution 0,1 N de HCl

HCl ajouté (ml)	Excès (ml) de NaA	Excès (ml) de HCl	$\frac{c_{HA}}{c_{NaA}}$	Calculs	pH	pH lors du titrage d'une base faible MeOH dont le coefficient de force est 5*
0	100			$pH=7+\frac{9}{2}+\frac{1}{2}\log 0,1$	11,0	11,0
50	50		$\frac{50}{50}$	$pH=9-\log 50+\log 50$	9,0	9,0
90	10		$\frac{90}{10}$	$pH=9-\log 90+\log 10$	8,05	8,05
99	1		$\frac{99}{1}$	$pH=9-\log 99+\log 1$	7,0	7,0
99,9	0,1		$\frac{99,9}{0,1}$	$pH=9-\log 99,9+\log 0,1$	6,0	6,0
100 (point équivalent)				$pH=\frac{9}{2}-\frac{1}{2}\log 0,1$	5,0	5,0
100,1		0,1		$[H^+]=10^{-4}$	4,0	4,0
101,0		1		$[H^+]=10^{-3}$	3,0	3,0
110,0		10		$[H^+]=10^{-2}$	2,0	2,0
200		100		$[H^+]=10^{-1}$	1,0	1,0

* Les chiffres mentionnés dans cette colonne sont calculés d'après la méthode indiquée p. 293. On n'a pas tenu compte du changement de volume lors de ces calculs.

D'après cette courbe, il apparaît clairement qu'elle est tout à fait semblable aux courbes de titrage des solutions de bases faibles par des acides forts. En effet: a) tout comme dans le cas du titrage des bases faibles le point équivalent se trouve ici dans le domaine des solutions acides (pH 5,0); il y a auprès du point équivalent un saut

du pH (entre le pH 6 et le pH 4) qui permet un titrage exact; b) conformément à ce qui a été dit, on peut titrer le sel considéré (tout comme les bases faibles) par le méthylorange et le méthylrouge, mais il est impossible de le titrer en présence de phénolphtaléine.

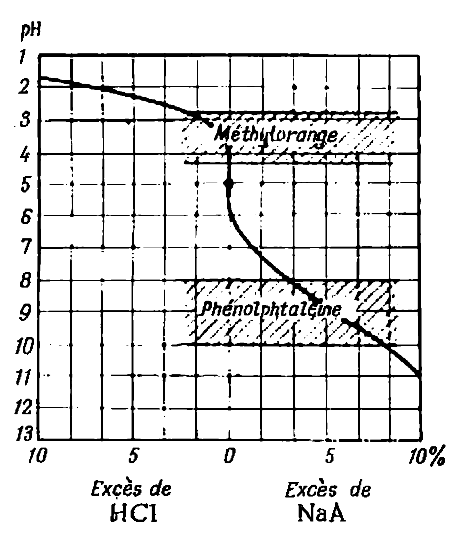


Fig. 53. Courbe de titrage du sel NaA d'acide faible HA dont $K_{HA} = 10^{-9}$ par une solution 0,1 N de HCl

La dernière colonne du *Tableau 14* où l'on a donné les valeurs du pH pour les points correspondants de la courbe de titrage d'une base faible MeOH dont le coefficient de force est égal à 5 (c'est-à-dire 14—9) montre qu'il est possible non seulement de parler d'analogie mais d'une identité complète des courbes de titrage dans les deux cas.

Titrer un sel formé par une base forte et par un acide faible dont le coefficient de force est pK *conduit à la même opération que celle du titrage de la solution d'une base faible de même concentration et dont le coefficient de force est* 14—pK : *dans les deux cas les courbes de titrage sont tout à fait identiques.*

Voici la cause de l'identité de ces courbes. Comme on le sait, la réaction alcaline des solutions de sels des acides faibles (HA) et des bases fortes est due à l'hydrolyse du sel, qui est d'autant plus poussée que la constante d'hydrolyse est plus grande. Pour cette raison, le pH des solutions de sels du type NaA doit être déterminé par la valeur du cologarithme de la constante d'hydrolyse $K_{hydrolyse}$ tout comme le pH des solutions de bases faibles est déterminé par la valeur du pK de la base. Mais:

$$pK_{hydrolyse} = -\log K_{hydrolyse} = -\log \frac{10^{-14}}{K_{HA}} = 14 - pK_{HA} \qquad (1)$$

En raison du rôle joué par la valeur de $pK_{hydrolyse}$ (dont on a parlé ci-dessus) et de l'existence d'un rapport (1) entre le $pK_{hydrolyse}$ et le pK_{HA} du coefficient de force de l'acide faible (HA), formé lors de l'hydrolyse, on peut remplacer le pK_{base} par $14-pK_{HA}$ dans les formules qui servent à calculer la courbe de titrage d'une base faible afin d'obtenir d'autres formules. D'après ces dernières on calcule la courbe de titrage d'un sel du type NaA par un acide fort. Ainsi, par exemple, en faisant une substitution de ce genre dans la formule:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{base} + \frac{1}{2} \log C_{base} \quad (2)$$

et après avoir remplacé C_{base} par C_{sel}, nous obtenons l'équation:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \log C_{sel} \quad (3)$$

Mais les formules indiquées servent à calculer les points initiaux des courbes de titrage d'une solution de base faible (2) et d'une solution de sel NaA (3) par un acide fort. Par conséquent, ces points doivent coïncider. Il n'est pas difficile de prouver la même chose pour tous les autres points des deux courbes de titrage.

En se basant sur l'identité des courbes de titrage, on peut tirer une conclusion importante: *le titrage des sels des acides faibles, du type* NaA, *par les acides forts n'est possible qu'à condition que l'acide faible correspondant* (HA) *ait une constante de dissociation suffisamment faible* (c'est-à-dire un pK suffisamment grand). En effet, on a montré ci-dessus que si $pK_{HA} = 9$, c'est-à-dire $K_{HA} = 10^{-9}$, le sel correspondant peut être titré comme une base dont $pK = 5$.

Mais si, par exemple, $pK_{HA} = 5$, la courbe de titrage de l'acide faible (HA) par un acide fort serait identique à la courbe de titrage d'une base dont $pK = 9$, c'est-à-dire dont $K = 10^{-9}$. Toutefois, il n'existe pas de saut du pH sur les courbes de titrage de ces bases faibles, c'est pourquoi il est impossible de les titrer d'une manière précise (p. 303).

Par exemple, il serait impossible de titrer des sels tels que CH_3COONa ou HCOONa, etc., étant donné que les valeurs des constantes de dissociation des acides correspondants (de l'acide acétique et de l'acide formique) sont relativement grandes ($1,8 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-4}$). Au contraire, les sels semblables à KCN ($K_{HCN} = 7 \cdot 10^{-10}$ et $pK = 9,15$) peuvent être titrés par les acides forts*.

La même chose se vérifie dans le cas des sels des diacides et des polyacides. Par exemple, les sels semblables à Na_2CO_3 ou à $Na_2B_4O_7$ en tant que sels des acides très faibles sont bien titrés par les acides

* On a montré ci-dessus qu'on ne peut titrer avec une précision à 0,1 % près que des acides faibles et des bases dont $pK > 7$. Il est évident que les sels des acides faibles ne sont titrés avec cette précision qu'à condition que le pK de l'acide correspondant soit égal ou supérieur à 7.

forts. Au contraire, il est impossible de titrer par les acides des sels tels que $Na_2C_2O_4$ et $Na_2C_4H_4O_6$ formés à partir des acides beaucoup plus forts (l'acide oxalique et l'acide tartrique).

Il convient toutefois de remarquer que lorsqu'on procède au titrage des solutions de sels dans de l'alcool (C_2H_5OH) ou dans de l'acétone (CH_3COCH_3) dans lesquels les acides formés lors de la réaction sont beaucoup plus faiblement dissociés que dans l'eau (c'est-à-dire que leurs constantes de dissociation sont beaucoup plus faibles que dans les solutions aqueuses), on réussit également à titrer des sels tels que CH_3COONa, etc. Dans un mélange renfermant 70 % d'alcool (ou d'acétone) et 30 % d'eau, on peut titrer presque tous les sels des acides organiques.

On peut également observer les mêmes régularités lors du titrage des sels des bases faibles et des acides forts. Par exemple, le titrage d'une solution de NH_4Cl par une solution de NaOH est équivalent au titrage par ce dernier d'un acide faible (HA) dont l'indice de titrage est égal à $pK_{HA} = 14 - pK_{NH_4OH} = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$.

Cette valeur de pK_{HA} correspond à la constante de dissociation $K_{HA} = 10^{9,25} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$. Pour une telle valeur de K, il n'existe pas de saut du pH sur la courbe de titrage. Par conséquent, il est impossible de titrer directement une solution de NH_4Cl par NaOH en présence d'aucun indicateur. Le dosage volumétrique de ce sel est réalisé par des méthodes indirectes. L'une de ces méthodes consiste en ceci : la solution de NH_4Cl est chauffée avec un volume exactement mesuré d'une solution titrée de NaOH pris volontairement en excès. On continue à chauffer jusqu'à élimination complète de l'ammoniac formé d'après la réaction :

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

La quantité de NaOH qui ne participe pas à la réaction est titrée par une solution de HCl. Sachant combien on a pris d'alcali au début, combien il reste de NaOH non utilisé et combien on en a titré par HCl, on trouve d'après la différence la quantité de millilitres de NaOH dépensée pour réaliser la réaction avec NH_4Cl. De là, il est facile de calculer également la quantité du sel (§ 77).

Cette méthode appelée *méthode de titrage inverse* (ou méthode du reste) est extrêmement souvent appliquée dans l'analyse volumétrique dont elle étend fortement le domaine d'utilisation. On se sert en particulier de ce procédé pour le dosage des différents sels par la méthode de neutralisation. Par exemple, pour doser la teneur en sel de calcium d'une solution donnée, on peut ajouter à cette dernière un excès exactement mesuré d'une solution titrée de Na_2CO_3; on titre le reste de Na_2CO_3 qui n'est pas entré en réaction par une solution de HCl en présence de phénolphtaléine. D'après la différence entre la quantité totale de Na_2CO_3 prélevée et la quantité de

Na_2CO_3 titrée par HCl, on trouve combien on a utilisé de Na_2CO_3 pour réaliser la réaction avec l'ion Ca^{++}. De là, il est facile de calculer la quantité du sel à doser.

La méthode du titrage inverse a une grande importance pratique. Ainsi, par exemple, elle est utilisée pour la détermination de la dureté permanente de l'eau (§ 74); le dosage du phosphore dans les engrais et les alliages ferreux, le dosage du tungstène et du chrome dans ces mêmes alliages et de l'azote dans les composés organiques, etc.

La méthode de calcul lors du titrage inverse sera ultérieurement examinée en détail.

§ 70. Influence de différents facteurs sur les résultats fournis par les indicateurs

Arrêtons-nous à titre de conclusion sur la question de l'influence de différents facteurs sur les résultats fournis par les indicateurs.

L'un de ces facteurs est la température. Comme on le sait, les valeurs des constantes de dissociation des électrolytes sont fonction de l'augmentation de température. Mais la valeur de K est liée avec la zone de virage des indicateurs. Par conséquent, cette dernière est également fonction de l'augmentation de température. Au *Tableau 15*, on confronte les zones de virage des indicateurs principaux à 18° et à 100°.

En outre, l'intensité de la coloration et la rapidité du changement peuvent également varier avec l'augmentation de température, à cause de cela certains indicateurs deviennent tout à fait inutilisables.

Tableau 15

Influence de la température sur la zone de virage des indicateurs

Indicateurs	Zone de virage en unités de pH		Indicateurs	Zone de virage en unités de pH	
	à 18°	à 100°		à 18°	à 100°
Méthylorange	3,1-3,4	2,5-3,7	Thymolphtaléine	9,3-10,5	8,7-9,5
Méthylrouge	4,2-6,3	4,0-6,0	Nitramine . .	11,0-12,5	9,0-10,5
Rouge de phénol	6,8-8,4	7,3-8,3			
Phénolphtaléine	8-10	8,1-9,0			

Un autre facteur est la présence dans la solution de corps qui ne sont pas des électrolytes (alcool, acétone, etc.) et qui peuvent parfois participer au titrage en tant que solvants. Etant donné qu'ils font

partie des solvants non ionisants (ou faiblement ionisants), ces corps diminuent la dissociation des acides et des bases titrés et par là affaiblissent leur action sur les indicateurs. Evidemment, les zones de virage de ces derniers varient également.

La présence dans la solution de protéines et de colloïdes, ainsi que de sels neutres, influence également les propriétés des indicateurs. Il est à noter qu'on n'utilise pour le titrage que des indicateurs dont les erreurs dites de «protéine» et de «sel» sont peu importantes. Néanmoins, ces erreurs peuvent devenir considérables pour des concentrations élevées de protéines et de sels dans les solutions.

Pour éliminer l'influence sur le résultat définitif de l'analyse de tous les facteurs indiqués ci-dessus, chaque fois que l'on est obligé de procéder au titrage à chaud ou que l'on est en présence de non-électrolytes, ou encore qu'il y a de grandes quantités de sels, etc., il convient de *déterminer le titre de la solution étalon dans les mêmes conditions*. Cette règle est d'une manière générale un des principes fondamentaux de l'analyse volumétrique.

Examinons encore une question très importante concernant la quantité d'indicateur qu'il convient d'ajouter lors du titrage. Les analystes débutants utilisent souvent trop d'indicateur, ils pensent que plus il y en aura, plus il sera facile de déceler un changement de couleur en opérant le titrage. En réalité, c'est juste le contraire qui se produit. Bien que la teinte de la solution soit plus intense avec une grande quantité d'indicateur, il est plus difficile de remarquer un changement étant donné qu'il se passe graduellement.

Pour en comprendre la raison, examinons à titre d'exemple la variation de couleur d'un indicateur quelconque lorsqu'on introduit dans une solution des ions OH^-. Comme on le sait, ce changement dépend de la transformation des molécules de l'une des formes tautomères de l'indicateur ($HInd^0$) en molécules de l'autre forme (HInd) qui seront transformées ultérieurement en anions (Ind^-) suivant le schéma:

$$HInd^0 \rightleftarrows HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

Si on prend une petite quantité d'indicateur, la concentration des molécules $HInd^0$ dans la solution sera faible. Pour cette raison, dès l'addition d'une seule goutte de base, presque toutes les molécules $HInd^0$ se transformeront en anions Ind^-, et le changement de couleur sera brusque. Pour une grande quantité d'indicateur, on aura besoin évidemment d'une quantité de base plus grande afin de provoquer un changement de coloration aussi fort. On peut également observer cette régularité lors du titrage. Le changement de couleur à la fin du titrage sera d'autant plus brusque, toutes les autres conditions étant égales, qu'on aura pris moins d'indicateur, et inversement.

Il s'ensuit qu'*il n'est pas recommandable d'utiliser beaucoup d'indicateur pour le titrage.* La plupart du temps, il sera suffisant d'en ajouter une ou deux gouttes pour 25 ml de solution à titrer*.

Lors de la détermination du point équivalent la plus ou moins grande précision dépend non seulement de la nature et de la quantité de l'indicateur, mais de *l'ordre dans lequel s'opère le titrage.* Supposons, par exemple, qu'on titre «en passant de l'acide à la base», c'est-à-dire en ajoutant une base versée d'une burette dans un acide. Dans ce cas, si on utilise le méthylorange, la fin du titrage doit correspondre au changement de couleur qui passe du rose au jaune après l'addition d'une seule goutte de base. Ce virage est en général perçu avec difficulté, on ne peut le déterminer d'une manière très précise. Il est beaucoup plus facile de saisir le changement inverse de coloration, c'est-à-dire le passage du jaune au rose. Aussi, en présence de méthylorange, procède-t-on au titrage en passant de la base à l'acide.

En présence de phénolphtaléine, lorsqu'on titre en passant de l'acide à la base, il se produit un changement de couleur (la solution incolore vire au rose), facile à remarquer. Toutefois, le changement inverse de coloration peut être observé également avec suffisamment de précision. Pour cette raison, l'ordre du titrage n'est pas ici aussi important que dans le cas du méthylrouge.

Il convient de faire attention au fait que lorsque le titrage ne s'effectue pas dans le même ordre, on titre jusqu'à obtention de nuances différentes de couleur et, par conséquent, de valeurs différentes du pH. Par exemple, le titrage par le méthylorange, passant de la base à l'acide, est terminé pour pH 4,0. Si on titre en passant de l'acide à la base (c'est-à-dire jusqu'à jaunissement de la solution), on achève le titrage pour pH 4,4. De même, on termine le titrage passant de l'acide à la base par la phénolphtaléine pour pH 9 (rosissement faible), le titrage passant de la base à l'acide est terminé pour pH 8 (décoloration). Si le saut sur la courbe de titrage est suffisamment brusque et si les deux valeurs du pH ne sortent pas de ses limites, le fait cité ci-dessus n'a pas d'intérêt pratique. Mais si les deux conditions mentionnées ne sont pas réalisées, l'ordre du titrage prend une signification importante.

Pour déceler plus facilement le changement de couleur au moment précis de la fin du titrage, il est commode (en particulier lors du titrage par le méthylorange) de se servir de ce qu'on appelle «*témoin*». Pour préparer ce témoin, on place dans un bécher ou dans un matras environ autant de millilitres d'eau distillée qu'il y en aura dans le

---

* En titrant par des indicateurs du type de la phénolphtaléine, qui sont très sensibles aux acides faibles, on en prend parfois plus (8 à 10 gouttes) afin de diminuer l'influence de l'absorption de CO_2 de l'air par la solution.

volume total du liquide à la fin du titrage. Après avoir versé autant de gouttes de méthylorange qu'on en prendra pour le titrage, on ajoute dans le même récipient une ou deux gouttes d'acide d'une burette afin qu'apparaisse un rosissement de la solution, très faible mais tout de même décelable. Lors du titrage on s'efforce d'amener la coloration de la solution étudiée jusqu'à la même nuance.

L'utilisation d'un témoin fournit non seulement la possibilité de déterminer avec plus de certitude et de précision la fin de la neutralisation mais d'apporter une correction pour un excès d'acide dépensé au cours du titrage en présence de méthylorange afin de provoquer un rosissement suffisamment net.

Par exemple, si l'on a pris pour le titrage d'une solution alcaline 24,30 ml de solution de HCl et pour la préparation du témoin 2 gouttes de cet acide, cela signifie évidemment que lors du titrage on a également été obligé d'utiliser 2 gouttes d'acide de plus qu'il n'en fallait pour neutraliser l'alcali à titrer. Si le volume d'une goutte est, par exemple, de 0,03 ml*, la quantité d'acide réellement consommée pour la neutralisation est de 24,30 — 0,06 = 24,24 ml.

Toutefois, on comprend qu'il n'y a de raison d'apporter cette correction que lorsqu'on effectue le dosage dans des conditions différentes de celles de la détermination du titre de la solution étalon. Si les conditions sont les mêmes, on admet que dans les deux cas il s'est produit des erreurs analogues auxquelles on n'apporte pas de corrections. En effet, ces erreurs sont compensées et, pour cette raison, n'influencent pas le résultat de l'analyse.

Parfois, outre le témoin décrit (ou à la place de celui-ci), on emploie également un autre témoin qui se distingue du premier par l'absence d'acide et qui a, pour cette raison, une couleur jaune pur. Après avoir placé les deux témoins à côté de la solution à titrer et en comparant toujours leur coloration avec celle de la solution, on peut déterminer avec plus de précision l'instant de la fin de la neutralisation.

Afin de rendre le changement de coloration de l'indicateur plus brusque et de le faire coïncider avec un domaine plus étroit des valeurs du pH, on utilise ce qu'on appelle *indicateurs mixtes*. Ce sont en général des mélanges d'indicateurs quelconques avec un colorant neutre. La couleur de ce dernier doit être complémentaire de la couleur que l'indicateur a au moment où le pH est égal à son indice de titrage. Par conséquent, quand ce pH est atteint, la solution devient incolore. On utilise parfois à la place de tels mélanges d'autres obtenus par deux indicateurs différents choisis d'une manière convenable.

---

* Le volume d'une goutte dépend du diamètre de l'orifice du tube effilé d'une burette. Ce volume doit être mesuré. Pour cela, on laisse sortir de la burette 50 ou 100 gouttes de liquide. Après avoir déterminé la valeur du volume de ces gouttes (d'après la burette), on la divise par le nombre de gouttes.

Examinons un indicateur obtenu par la dissolution de 1 g de méthylorange et de 2,5 g de carmin d'indigo dans un litre d'eau. Le carmin d'indigo est un colorant bleu dont la couleur ne change pas lors du titrage. Par conséquent, sa couleur se combine simplement d'une manière optique avec les couleurs fournies par le méthylorange.

Tableau 16

Indicateurs mixtes

Composition des solutions de l'indicateur	A : B*	Couleur		pT	Remarques
		Forme acide	Forme basique		
A. Méthylorange (0,1 % dans l'eau) B. Carmin d'indigo (0,25 % dans l'eau)	1 : 1	Violette	Verte	4,1	Très pratique pour le titrage à la lumière artificielle
A. Bleu de bromocrésol (0,2 % dans l'alcool) B. Méthylrouge (0,2 % dans l'alcool)	3 : 1	Rouge	Verte	5,1	Changement de couleur très brusque
A. Rouge neutre (0,1 % dans l'eau) B. Bleu de méthylène (0,1 % dans l'eau)	1 : 1	Bleu-violet	Verte	7,0	A conserver dans un flacon foncé
A. Phénolphtaléine (0,1 % dans l'alcool à 50 %) B. α-naphtolphtaléine (0,1 % dans l'alcool à 50 %)	3 : 1	Rose faible	Violette	8,9	Pour pH 8,6: vert pâle
A. Bleu de thymol (0,1% dans l'alcool à 30 %) B. Phénolphtaléine (0,1 % dans l'alcool à 50 %)	1 : 3	Jaune	Violette	9,0	Pour pH 9,0: verte

* Dans cette colonne, on indique les rapports des volumes avec lesquels on mélange les solutions A et B avant de les utiliser.

En milieu alcalin (plus exactement pour le pH $\gg 4,4$), l'indicateur considéré est vert (combinaison du jaune et du bleu). En milieu acide (pour le pH $\ll 3,1$), l'indicateur doit être violet (combinaison du rose et du bleu). Pour un pH correspondant au pT de l'indicateur donné (c'est-à-dire à 4), la coloration de la solution est le résultat de l'addition de l'orange rosâtre et du bleu, qui sont des couleurs complémentaires. Pour cette raison, la couleur de l'indicateur est gris pâle, presque incolore. Lorsqu'on titre, l'instant de cette décoloration de la solution verte ou violette est beaucoup plus facile à déceler (en particulier à la lumière artificielle) que l'apparition de la coloration intermédiaire, orange rosâtre, propre au méthylorange.

A l'heure actuelle, on connaît un grand nombre de divers indicateurs mixtes. Certains d'entre eux sont cités au *Tableau 16*.

On peut remarquer les variations du pH de l'ordre de 0,1 à 0,15 d'après la couleur des indicateurs mixtes. C'est pourquoi, ces derniers sont très pratiques dans ces cas où le saut du pH sur la courbe de titrage n'est pas grand. Avec ces indicateurs, on réussit parfois à titrer même dans les cas où le saut du pH est absent. Par exemple, on a trouvé que par un indicateur mixte, composé de rouge neutre et de bleu de méthylène (*Tableau 16*), on peut titrer une solution de NH_4OH par de l'acide acétique. Comme on le sait (p. 303), il est impossible de procéder à ce titrage en utilisant les indicateurs purs.

EXERCICES
(§§ 58-70)

1. Quelles sont les valeurs du pH des solutions contenant:
a) $2 \cdot 10^{-4}$ ion-g/l de H^+; b) 0,008 ion-g/l de OH^- ?
Réponse: a) 3,7; b) 11,9.

2. Les valeurs du pH des solutions sont égales à:
a) 2,63; b) 12,45. Quelles sont les valeurs des concentrations des ions H^+ et des ions OH^- dans ces solutions?
Réponse: $[H^+] = 2,34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4,27 \cdot 10^{-12}$
$[H^+] = 3,54 \cdot 10^{-13}$; $[OH^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$

3. Quelles sont les valeurs du pH: a) d'une solution 0,015 N de HCl; b) d'une solution 0,005 N de KOH ?
Réponse: a) 1,82; b) 11,70.

4. Quelle est la valeur du degré de dissociation d'une solution 0,1 N d'acide acétique et quelle est la constante de dissociation de cet acide si, pour la concentration considérée, le pH de sa solution est égal à 2,87 ?
Réponse: $\alpha = 1,35$ %; $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

5. Quelle est la valeur du pH d'une solution 0,01 N d'acide formique si on sait que $K_{HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$?
Réponse: pH 2,85.

6. Quelle est la valeur du pH d'une solution 0,01 N de NH_4OH si on sait que $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$?
Réponse: pH 10,63.

7. Quelle est la valeur du pH d'un mélange contenant 0,01 *M* de CH_3COOH et 0,1 *M* de CH_3COONa?
Réponse: pH 5,73.

8. Quelle est la valeur du pH d'un mélange contenant 0,2 M de NH_4OH et 0,02 M de NH_4Cl ?

R é p o n s e: pH 10,25.

9. Quelles sont les valeurs de la constante d'hydrolyse et du pH d'une solution 0,01 N de NH_4Cl à 22° ?

R é p o n s e: $K_{hydrolyse} = 5{,}6\cdot 10^{-10}$; pH 5,63.

10. Calculer le pH des mélanges tampons contenant: a) 0,01 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK; b) 0,01 M de CH_3COOH et 0,05 M de CH_3COOK; c) 0,5 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK?

R é p o n s e: a) 4,73; b) 5,43; c) 3,03.

11. Comment varie le pH d'une solution contenant NaOH à la concentration de 10^{-5} N si l'on ajoute à 1 litre de cette solution 0,001 mole de: a) NaOH; b) HCl?

R é p o n s e: a) il augmentera ~ de 2; b) il diminuera ~ de 6.

12. Une solution contient 0,056 M de NH_4OH et 0,1 M de NH_4Cl. Quelle est la valeur du pH de cette solution et comment variera-t-il lors de l'addition à 1 litre de cette solution de 0,001 mole: a) de NaOH; b) de HCl ? Comparer la réponse avec le résultat obtenu au problème précédent.

R é p o n s e: pH 9,00; il augmentera de 0,01; il diminuera de 0,01.

13. Quel doit être le rapport des concentrations [HCOOH]: [HCOONa] pour obtenir une solution dont le pH = 2 ? $K_{HCOOH} = 2\cdot 10^{-4}$.

R é p o n s e: 50 : 1.

14. Dans quels cas le point équivalent se trouve-t-il pour pH = 7 ? Pour pH > 7 ? Pour pH < 7 ?

15. Le bleu de bromothymol est un acide faible; dans les solutions fortement acides il a une couleur jaune, tandis que dans les solutions fortement alcalines il est d'une couleur bleue. Comment explique-t-on le changement de sa couleur en fonction de la variation du pH de la solution du point de vue de la théorie ionique des indicateurs?

16. En quoi consiste la théorie chromophorique des indicateurs ? Qu'est-ce que les chromophores ? Les auxochromes ?

17. Ecrire les formules développées des deux formes tautomères du paranitrophénol. Expliquer le mécanisme de changement de couleur de cet indicateur du point de vue de la théorie iono-chromophorique des indicateurs.

18. Le jaune d'alizarine est un acide dont la constante de dissociation apparente est $K = 10^{-11}$. Sa forme acide a une coloration jaune, tandis que la forme basique est colorée en bleu. Expliquer l'apparition de la zone de virage pour cet indicateur et trouver la position de celle-ci sur l'échelle de pH.

19. Compte tenu de la réponse au problème précédent, indiquer quelle sera la couleur du jaune d'alizarine pour les valeurs du pH suivantes: 2; 7; 10; 11; 12; 14 ? Dans lesquels des cas indiqués les colorations de l'indicateur sembleront-elles tout à fait identiques ?

20. Deux solutions ont des valeurs du pH respectivement égales à 8,5 et 11,0. Est-ce que les colorations que ces solutions donneront avec le tournesol (zone de virage 5—8) seront différentes ? Même question pour la phénolphtaléine (zone de virage 8—10) ?

21. La constante de dissociation (apparente) du bleu de bromothymol est égale à $1{,}6\cdot 10^{-7}$. On cesse de percevoir la présence de l'une des formes colorées de cet indicateur si la concentration de cette forme est 6 fois plus faible que celle de l'autre. Trouver la zone de virage de cet indicateur.

R é p o n s e: environ 6,0—7,6.

22. Qu'est-ce que l'indice de titrage de l'indicateur ? Citer l'indice de titrage des quatre indicateurs principaux. Quelle est la valeur (approximative) de l'indice de titrage du bleu de bromothymol (problème 21) et du jaune d'alizarine (problème 18) ?

23. Comment peut-on, sans recourir aux calculs, s'orienter pour résoudre le problème qui consiste à déterminer quel est l'indicateur qui convient le mieux à un titrage donné ? Pourquoi est-il impossible de se contenter du seul point de vue qualitatif pour résoudre cette question ?

24. On a ajouté à 20 ml de solution 0,1 N de HCl 30 ml de solution 0,1 N de NaOH. Quelle est la valeur du pH de la solution obtenue* ?

R é p o n s e: pH 12,30.

25. On a ajouté à 25 ml de solution 0,1 N de HCl : a) 24,95 ml; b) 25,05 ml de solution 0,1 N de NaOH. Quelle est la valeur du pH de la solution dans ces deux cas** ?

R é p o n s e: a) 4; b) 10.

26. Calculer et tracer la courbe de titrage d'une solution 0,02 N de KOH par une solution 0,02 N de HNO_3 (sans tenir compte du changement de volume). Quelles sont les limites entre lesquelles peuvent varier les valeurs des pT des indicateurs qui conviennent à ce titrage ? Quel est celui des quatre indicateurs couramment utilisés que l'on peut employer dans ce cas ?

R é p o n s e: de pT = 4,7 à pT = 9,3.

27. Calculer et tracer la courbe de titrage d'une solution 0,1 N de HCOOH par une solution 0,1 N de KOH. Quels sont les indicateurs généralement employés qui conviendront au cas considéré? Peut-on utiliser comme indicateurs le bleu de bromophénol (zone de virage 3,0—4,6) et le rouge neutre (zone de virage 6,8—8,0) ?

28. On a ajouté à 25 ml de solution 0,2 N de CH_3COOH 24 ml de solution 0,2 N de NaOH. Calculer le pH de la solution obtenue.

R é p o n s e: pH 6,11.

29. On a ajouté à 25 ml de solution 0,2 N de CH_3COOH 25,1 ml de solution 0,2 N de NaOH. Calculer le pH de la solution obtenue (compte tenu de la variation de volume).

R é p o n s e: 10,6.

30. Trouver (sans tenir compte de la variation de volume) le domaine du saut du pH et le point équivalent sur la courbe de titrage d'une solution 0,5 N de NH_4OH par une solution 0,5 N de HNO_3. Avec lequel des indicateurs ordinairement employés peut-on procéder à ce titrage ?

R é p o n s e: domaine du saut du pH de 6,25 à 3,30 ; point équivalent : 4,78.

31. Pour quel pH atteint-on le point équivalent du titrage d'une solution 0,1 N de NH_4OH par une solution 0,1 N de HCOOH ?

R é p o n s e: pH 6,50.

32. Qu'est-ce que l'erreur d'indicateur de titrage ? Enumérer les types d'erreurs d'indicateur de titrage.

33. Quelle est la valeur de l'erreur d'indicateur lors du titrage: a) d'une solution 0,1 N de HCl par une solution 0,1 N de NaOH en présence de méthylrouge (pT = 5,5); b) d'une solution 0,1 N de NaOH par une solution 0,1 N de HCl en présence de nitramine (pT $\approx$ 12) ?

R é p o n s e: a) — 0,0064 %; b) + 20 %.

34. Quelle est la valeur de l'erreur d'indicateur lors du titrage: a) d'une solution 0,1 N de HCOOH par une solution 0,1 N de NaOH en présence de thymolphtaléine (pT = 10); b) d'une solution 0,1 N de NH_4OH par une solution 0,1 N de HNO_3 avec le méthylrouge (pT = 5,5).

R é p o n s e: a) + 0,2 % ; b) — 0,018 %.

35. Calculer l'erreur d'indicateur lors du titrage d'une solution 0,1 N de NaOH par une solution 0,1 N de HCOOH en présence de rouge neutre (pT = 7).

R é p o n s e: — 0,056 %.

---

* Il faut tenir compte des changements de volume.

** *Idem.*

36. Les constantes de dissociation d'un triacide H_3A sont égales à: $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ et $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$. Calculer les valeurs du pH au premier et au deuxième points équivalents lors du titrage de cet acide par une solution d'un alcali fort (NaOH). Avec quel indicateur titre-t-on cet acide jusqu'à obtention d'un sel monosubstitué ? Jusqu'à obtention d'un sel à double substitution ? Peut-on titrer directement jusqu'à obtention d'un sel neutre ? Quelle est la valeur du pH au troisième point équivalent (pour $C_{sel} = 0,1$ M) ?

Réponse: les valeurs du pH aux points équivalents sont égales à: pH_I 4,0; pH_{II} 9,0; pH_{III} 12,5.

37. Comment titre-t-on K_2CO_3 et $KHCO_3$ par le méthylorange et par la phénolphtaléine ? Comment peut-on, en se servant de cette indication, déterminer la teneur en carbonate et en hydrogénocarbonate si ces corps sont simultanément présents ?

38. Pourquoi lors de la préparation d'une solution étalon d'une base doit-on la débarrasser du carbonate en tant qu'impureté ? Faut-il faire cela si l'on a l'intention de ne titrer que des acides forts avec la solution alcaline donnée ?

39. Quels sont les facteurs qui influencent les résultats fournis par les indicateurs ? Comment peut-on éliminer l'influence de ces facteurs sur le résultat de l'analyse ?

40. Pourquoi ne faut-il pas user d'une forte dose d'indicateur lors du titrage ?

41. Quelle est l'importance de tel ou tel ordre de titrage ? Qu'est-ce que les témoins et pour quelle raison les utilise-t-on ?

42. Comment prépare-t-on les indicateurs mixtes ? En quoi consistent leurs avantages ?

43. Calculer et tracer la courbe de titrage d'une solution 0,1 N de KCN par une solution 0,1 N de HCl. Avec quels indicateurs peut-on procéder à ce titrage ?

44. La constante de dissociation d'une base MeOH est égale à $1 \cdot 10^{-10}$. Calculer et tracer la courbe de titrage d'une solution 0,1 N d'un sel de cette base (MeCl) par une solution 0,1 N de NaOH; comparer la courbe obtenue avec la courbe de titrage d'une solution 0,1 N d'un acide faible (HA) dont la constante de dissociation est $1 \cdot 10^{-4}$. Avec quels indicateurs peut-on procéder à ce titrage ?

45. Dans quelles conditions peut-on titrer avec une précision suffisante un sel d'un acide faible ? Un sel d'une base faible ?

46. Dans quelles conditions faut-il procéder au titrage de CH_3COOK par une solution de H_2SO_4 si l'on veut obtenir des résultats suffisamment précis ?

47. Comment faut-il procéder au titrage de l'acide borique par un alcali caustique si l'on veut obtenir des résultats suffisamment précis ?

48. Entre quelles limites varient les valeurs des pT des indicateurs utilisés par la méthode de neutralisation ? Comment peut-on l'expliquer ?

CHAPITRE VI

EXEMPLES DE DOSAGES PAR LA MÉTHODE DE NEUTRALISATION

§ 71. Préparation d'une solution titrée étalon de HCl

En général, on détermine le titre d'une solution étalon de HCl (voir § 58) en se servant comme substance de base de borax ou de carbonate de sodium. Le borax est le plus pratique à utiliser. En effet, on peut l'obtenir facilement (par voie de cristallisation fractionnée à 60°) à l'état chimiquement pur, correspondant rigoureusement à la formule $N_2H_4O_7 \cdot 10H_2O$. Le borax satisfait également aux autres conditions exigées des substances de base, à savoir: il est assez stable et a un équivalent-gramme relativement grand (190,7 g). Quant à Na_2CO_3, il est assez difficile de le débarrasser de ses impuretés, et son équivalent-gramme a une valeur beaucoup plus faible (53,00 g). De plus, le carbonate de sodium Na_2CO_3 anhydre est hygroscopique; avant de l'utiliser, il faut donc le calciner afin d'éliminer l'humidité. Pour cette raison, nous nous servirons de borax à titre de substance de base.

Au cours de sa dissolution dans l'eau le borax s'hydrolyse d'après l'équation:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 2NaOH + 4H_3BO_3$$

Etant donné que l'acide orthoborique ainsi formé est l'un des acides les plus faibles et que NaOH est une base forte, la solution de borax a une réaction extrêmement alcaline et (ainsi que cela a été expliqué au § 70) peut être titrée avec suffisamment de précision par des acides. L'équation de la réaction est facile à écrire si l'on admet que l'alcali formé lors de l'hydrolyse est utilisé pour réagir avec HCl:

$$2NaOH + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O$$

En additionnant les deux équations qui ont été écrites, nous obtiendrons l'équation générale de la réaction considérée:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

On déduit de cette façon qu'au point équivalent la solution se présente sous forme de mélange de NaCl avec l'acide borique H_3BO_3 libre. La valeur du pH de la solution est déterminée évidemment par la présence de H_3BO_3. Si on néglige la variation de volume, s'opérant lors du titrage, et si on tient compte de ce que le pK de

l'acide borique est égal à 9,24, nous trouvons:

$$pH=\frac{1}{2}\,pK_{acide}-\frac{1}{2}\log C_{acide}=\frac{9,24}{2}+0,5=5,1$$

Par conséquent, c'est le méthylrouge dont le pT = 5,5 qui est le meilleur indicateur à employer pour le titrage. On peut également titrer le borax par le méthylorange étant donné que l'indice de titrage du méthylorange (pT = 4) ne se trouve pas hors des limites du saut du pH sur la courbe de titrage (pT = 4,0 — 6,2). Au contraire, il est impossible de faire ce titrage en présence de phénolphtaléine (pT = 9) ou de tournesol (pT = 7).

Préparation d'une solution de borax. Préparer une solution titrée de borax en utilisant un matras jaugé de 250 (ou de 200) ml de capacité.

Calculer d'abord la prise d'essai qu'il faudra prélever. Vu qu'une molécule-gramme (381,4 g) de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ réagit avec deux molécules-grammes de HCl (c'est-à-dire avec 2 ions-grammes d'hydrogène), l'équivalent-gramme du borax est égal à 381,4 : 2 = 190,7 g. Pour obtenir 1 litre de solution 0,1 N, on aura besoin, par conséquent, de 19,07 g, et pour obtenir 250 ml de 19,07 : 4, c'est-à-dire 4,7875 g de borax.

Il n'est pas nécessaire de faire effort pour peser avec une précision parfaite la quantité de borax calculée. Cela ne donne aucun avantage et prend beaucoup de temps. Pour cette raison, après avoir placé la quantité de borax (4 à 5 g), préalablement pesée sur une balance technique, dans un vase à tarer (ou sur un verre de montre) peser avec précision ce vase avec le borax sur une balance analytique. Verser ensuite avec précaution le borax par un entonnoir* *sec* dans un matras jaugé soigneusement lavé. Peser ensuite avec précision le vase à tarer avec de petits grains de borax qui y sont restés et trouver d'après la différence le poids du borax versé dans le matras. Rincer soigneusement le borax adhéré aux parois de l'entonnoir dans le matras à l'aide d'un jet d'eau chaude ** d'une pissette.

Ajouter dans le matras autant d'eau chaude qu'il en sera nécessaire pour le remplir aux deux tiers de son volume. Retirer l'entonnoir et obtenir que tout le borax se dissolve en mélangeant le contenu du matras par des mouvements circulaires réguliers. Refroidir ensuite la solution jusqu'à la température ambiante et la diluer par de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de repère. A la fin de cette opération, ajouter goutte à goutte l'eau dans le matras en tenant continuellement l'œil au niveau du trait de repère jusqu'à ce que le bord

* La substance risquerait d'adhérer à un entonnoir humide et d'obstruer le tube de sortie. Le mieux est de se servir d'entonnoirs spéciaux à un tube de sortie large et court, destinés aux poudres (ou d'utiliser un entonnoir ordinaire dont on a tronqué le tube de sortie.

** Le borax se dissout mal dans l'eau froide.

inférieur du ménisque touche celui-ci. Une fois ceci obtenu, mélanger soigneusement le contenu du matras en obturant au préalable celui-ci par un bouchon et en renversant et en agitant à maintes reprises le matras. Après avoir préparé de cette manière la solution de borax, calculer son titre et sa normalité. Pour trouver le titre, il faut diviser la prise d'essai prélevée par le volume * de la solution.

Par exemple, si la prise d'essai de borax était égale à 4,6812 g, on peut écrire:

$$T=\frac{4,6812}{250,0}=0,01873 \text{ g/ml}$$

Pour passer du titre que l'on a trouvé à la normalité, on multiplie le titre par 1000 (afin de faire le calcul pour 1 litre), puis on divise par la valeur de l'équivalent-gramme:

$$N=\frac{0,01873\cdot 1000}{190,7}=0,09819$$

Préparation d'une solution de HCl. Un litre de solution 0,1 N d'acide chlorhydrique contient 3,646 g (ou en arrondissant 3,6 g) de HCl. Calculer ** d'abord quel volume d'acide chlorhydrique concentré (densité relative 1,19) contient cette quantité de HCl. L'acide chlorhydrique de densité relative 1,19 contient sensiblement 38 % de HCl.

Etablissons la proportion:

100 g d'une solution de HCl contiennent 38 g de HCl
x — — — — HCl — 3,6— — HCl

$$x=\frac{100\cdot 3,6}{38}=9,6 \text{ g}$$

Pour trouver d'après le poids de l'acide son volume, il faut diviser la valeur du poids par la densité relative de l'acide (1,19). De cette manière:

$$V=9,6:1,19\approx 8,1 \text{ ml}$$

Après avoir mesuré approximativement à l'aide d'une petite éprouvette graduée le volume de HCl concentré, obtenu par les calculs (8 à 9 ml), dissoudre cet acide dans de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il atteigne un litre (en se servant d'une grande éprouvette graduée). Mélanger soigneusement la solution obtenue.

---

* Evidemment, si lors de la vérification de la capacité du matras jaugé (§ 53), on a trouvé qu'elle n'est pas égale à 250,0 ml, il faudra, lors du calcul, employer la capacité réelle, c'est-à-dire celle que l'on a trouvée par expérience. La même observation est valable en ce qui concerne la capacité de la pipette (voir p. 234).

** Pour le calcul, se servir de l'*Appendice* où l'on donne un tableau des densités relatives des solutions d'acides et de bases forts.

Titrage. Après avoir préparé les solutions nécessaires, procéder au titrage. Tout d'abord, relire tout ce qui a été exposé ci-dessus au sujet de la mesure des volumes à l'aide de burettes et de pipettes (§ 53). Laver soigneusement la burette dont on va se servir et à la fin la rincer deux fois avec une petite quantité d'une solution de HCl, préalablement préparée, afin d'éliminer l'eau qui aurait pu y rester. Remplir ensuite la burette de la solution de HCl presque jusqu'au bord du récipient. Après avoir placé sous la burette un matras ou un verre et avoir entrouvert la pince, remplir le tube effilé de la burette pour qu'il n'y reste pas de bulles d'air.

Prélever ensuite à l'aide d'une pipette soigneusement lavée 25,00 ml de solution titrée de borax et la verser dans une fiole conique propre. Précédemment, il faut rincer deux fois la pipette avec cette solution.

Quand on se sert de la pipette, respecter la règle suivante (p. 229) : *ne pas souffler* la dernière goutte de liquide restée dans la pipette, mais l'enlever (autant que possible) en touchant la paroi du matras avec l'extrémité de la pipette.

Après avoir mesuré la solution de borax, lui ajouter une goutte (ou tout au plus deux) de solution de méthylorange.

Préparer le témoin dans une autre fiole de même type.

Pour cela, mesurer avec une petite éprouvette graduée 50 ml d'eau distillée, y ajouter une ou deux gouttes de méthylorange et une goutte d'acide de la burette de manière qu'il apparaisse un rosissement faible de la solution*. Amener ensuite à zéro le niveau de la solution de HCl dans la burette.

Placer la fiole contenant la solution de borax sur une feuille de papier blanc de manière que cette fiole se trouve sous la burette. Verser peu à peu la solution de HCl de la burette en mélangeant sans arrêt le liquide de la fiole par un mouvement circulaire régulier. Il faut saisir l'instant où, après addition d'*une seule goutte d'acide chlorhydrique*, la solution qui avait auparavant une teinte jaune pur acquiert une nuance rose faible (exactement celle du témoin qui a été préparé).

D'une manière précise, il est difficile de déceler cet instant lors du premier titrage. Pour cette raison, déterminer d'abord le volume nécessaire de HCl avec une précision au moins jusqu'à 1 ml. Par exemple, lors du premier titrage on a trouvé que pour 23,00 ml de HCl la couleur de la solution était encore jaune et que pour 24,00 ml elle devenait rose vif. Dans ce cas, en refaisant le titrage avec une nouvelle portion

---

* On peut également préparer le témoin sans utiliser HCl. Ce témoin aura alors une coloration jaune clair. Par comparaison avec cette couleur, il sera facile de déceler un changement de coloration de la solution à titrer. Il vaut encore mieux disposer de deux témoins.

de la solution de borax, on peut ajouter pour commencer 23,00 ml d'acide*. Ensuite, on ajoute la solution de HCl goutte à goutte.

Au cas où l'on doute du changement de couleur de la solution, on relève l'indication de la burette (voir ci-dessous) et on ajoute ensuite encore une goutte de solution de HCl. Si le changement de coloration s'est effectivement produit, la goutte ajoutée sera déjà excédentaire et provoquera un rosissement très net de la solution. Naturellement, il ne faut pas tenir compte de cette goutte excédentaire.

Ayant obtenu un changement de couleur après addition d'une seule goutte d'acide chlorhydrique, noter la lecture faite sur la burette.

Si la partie inférieure du ménisque ne touche aucune division de la burette, tâcher d'évaluer à l'œil le nombre de centièmes de millilitre.

Lorsqu'on fait la lecture il est indispensable de veiller *à ce que l'œil soit placé au niveau du ménisque.*

Il faut répéter au moins 3 fois un titrage précis en prélevant chaque fois une nouvelle portion de la solution et en ramenant à zéro le niveau du liquide dans la burette. Si le travail est bien fait, on obtient une différence de quelques centièmes de millilitre lors des lectures. En tout cas, elle ne doit pas dépasser 0,1 ml. En cas d'écarts plus importants, répéter le titrage jusqu'à ce que soient obtenus trois résultats concordants dont on prend la moyenne. *Toutes les lectures relevées doivent obligatoirement être notées dans le journal de laboratoire* (même si elles sont identiques).

Calcul du titre d'une solution d'acide chlorhydrique. Examinons la marche des calculs d'après un exemple. Pour titrer 25,00 ml de solution de borax d'une normalité égale à 0,09504, on a utilisé 23,40; 23,20; 23,28 et 23,20 ml de HCl. En négligeant la valeur qui s'écarte trop fortement (23,40), nous trouvons une moyenne:

$$V_{HCl}=\frac{23,20+23,28+23,20}{3}=23,23 \text{ ml}$$

Désignons par N la normalité recherchée de la solution de HCl; en partant de la règle, déduite ci-dessus (p. 242), d'après laquelle les produits des volumes des solutions par leur normalité doivent être identiques pour les deux corps qui réagissent, on peut écrire:

$$23,23\ N=25,00\cdot 0,09504$$

d'où

$$N=\frac{25,00\cdot 0,09504}{23,23}=0,1023$$

* Evidemment, avant de prélever avec la pipette une nouvelle portion de la solution de borax, il faut rejeter le liquide contenu dans la fiole et soigneusement rincer cette dernière d'abord avec de l'eau du robinet et ensuite avec de l'eau distillée. Il est indispensable de ramener à zéro le niveau du liquide dans la burette.

La valeur de N obtenue caractérise parfaitement la concentration de la solution de HCl et suffit pour les calculs des analyses. Pour cette raison, on peut ne pas pratiquer d'autres calculs. Si l'on veut déterminer également le titre de la solution de HCl, on multiplie la normalité de HCl par son équivalent-gramme (36,46 g) et on divise par 1 000:

$$T_{HCl}=\frac{0,1023\cdot 36,46}{1000}=0,003729 \text{ g/ml}$$

Il faut opérer tous ces calculs en se servant des tables de logarithmes et d'antilogarithmes à 4 signes qui ont la précision correspondant à la précision de l'analyse (c'est-à-dire jusqu'à 4 chiffres significatifs). Au contraire, les calculs liés à la détermination de la prise d'essai de borax et du volume de HCl concentré que l'on utilise pour préparer la solution de borax sont des calculs approchés; pour cette raison, il est rationnel d'arrondir les valeurs qui participent à ces calculs.

§ 72. Dosage des bases dans une solution

Après avoir préparé une solution titrée de HCl, on peut doser diverses bases dans des solutions. Pour cela, verser dans un matras jaugé la solution alcaline étudiée, la diluer par l'eau distillée jusqu'à ce que le niveau atteigne exactement le trait de repère; mélanger soigneusement et titrer plusieurs fois des portions de la solution étudiée (en prélevant chaque fois 25,00 ml) par la solution de HCl en présence de méthylorange. Il faut agir exactement de la même manière que lors de la détermination du titre* d'une solution de HCl.

Après avoir choisi la moyenne des lectures concordantes (c'est-à-dire des lectures qui ne diffèrent pas de plus de 0,1 ml), calculer la normalité de la solution à analyser, son titre et la quantité totale de la base, contenue dans le volume du matras jaugé**.

On peut déterminer exactement de la même façon la teneur d'une solution en sels tels que, par exemple, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ dont les solutions ont une réaction alcaline très accusée, due à l'hydrolyse; pour cette raison, elles peuvent être titrées par le méthylorange (§ 69).

La seule différence réside dans ce fait qu'au cours des calculs des titres des sels, il faut se servir de leur équivalent-gramme.

§ 73. Dosage de NaOH et de Na_2CO_3 lorsqu'ils sont présents simultanément dans la solution

Comme on le sait, les alcalis absorbent CO_2 de l'air en se transformant en carbonates correspondants:

$$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$$

* Ne pas oublier en prélevant des prises d'essai de solution pour le titrage de rincer la pipette avec la solution alcaline à titrer.

** La marche des calculs est examinée en détail au § 56.

Pour cette raison, la solution de soude caustique contient toujours de Na_2CO_3. Il y a des cas où il faut connaître la teneur en NaOH et en Na_2CO_3 de la solution. Examinons donc à titre de deuxième exemple de dosage des alcalis la détermination de NaOH et de Na_2CO_3 au cas où ils coexistent dans la solution. Pour résoudre ce problème, on peut utiliser deux méthodes. La première est basée sur la fixation des deux points équivalents sur la courbe de titrage de Na_2CO_3 (§ 68); dans la deuxième, on dose NaOH après précipitation des ions CO_3^{--} par les ions Ba^{++}.

Méthode de fixation des deux points équivalents

On a montré au § 67 que, par suite de la présence de deux points équivalents sur la courbe de titrage de Na_2CO_3, ce sel est différemment titré par la phénolphtaléine et par le méthylorange. Plus précisément, le titrage en présence de phénolphtaléine est terminé au moment où Na_2CO_3 est transformé en $NaHCO_3$:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

Or, lors du titrage de Na_2CO_3 par le méthylorange, on observe un rosissement de l'indicateur après que tout le sel prélevé aura été transformé en H_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$$

En comparant les deux équations, on voit que lors du titrage de Na_2CO_3 par la phénolphtaléine, on dépense deux fois moins de HCl (1 molécule) que lors du titrage par le méthylorange (2 molécules). C'est pourquoi, on peut dire que par la phénolphtaléine seule la moitié de Na_2CO_3 est titrée, tandis que par le méthylorange le titrage s'étend à tout le sel. C'est précisément cette circonstance que l'on utilise lors du dosage.

Mode opératoire. Placer un mélange à analyser de NaOH et de Na_2CO_3 dans un matras jaugé de 250 ml de capacité. Diluer par l'eau distillée, ne contenant pas de CO_2, jusqu'à ce que le niveau atteigne le trait de repère et mélanger soigneusement. Prélever à l'aide d'une pipette 25,00 ml de solution obtenue et, après avoir ajouté à celle-ci 8 ou 10 gouttes d'une solution à 0,1% de phénolphtaléine, titrer la solution par la solution étalon de HCl jusqu'à disparition de la couleur rouge par suite de l'addition d'une seule goutte. Noter le nombre lu sur la burette.

Ajouter ensuite à la solution titrée 1 ou 2 gouttes de méthylorange. A ce moment, la solution devient jaune. Continuer le titrage jusqu'à ce que la coloration rose apparaisse et noter à nouveau le nombre lu sur la burette. Répéter encore 1 ou 2 fois le titrage

précis, et établir la moyenne des lectures notées pour chaque indicateur.

Calculs. Lors du titrage de la solution par la phénolphtaléine, on titre toute la soude caustique et la moitié de Na_2CO_3. Après addition du méthylorange, on titre la deuxième moitié de Na_2CO_3 (fig. 54).

Par conséquent, si la lecture notée en situation du titrage par la phénolphtaléine a été égale à 23,20 ml et celle du titrage avec le méthylorange à 24,60 ml, on a donc utilisé pour titrer la moitié de

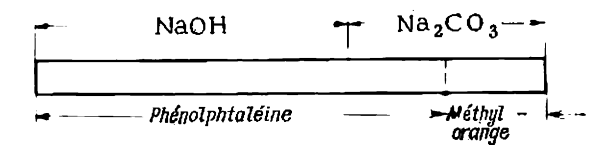


Fig. 54. Schéma du titrage d'un mélange de NaOH et de Na_2CO_3 par une solution étalon de HCl en présence de phénolphtaléine et de méthylorange

Na_2CO_3 : 24,60—23,20 = 1,40 ml et pour titrer tout le carbonate de sodium : 2,80 ml. Ainsi, pour titrer NaOH on a donc dépensé: 24,60—2,80 = 21,80 ml de solution de HCl.

Après avoir trouvé de cette manière les volumes de la solution de HCl, dépensés pour neutraliser NaOH et Na_2CO_3, calculons d'une manière habituelle la normalité de la solution par rapport à ces derniers. Ainsi, la normalité de la solution en Na_2CO_3 est égale à :

$$N_{Na_2CO_3}=\frac{0,1023\cdot 2,80}{25,00}=0,01146$$

où 0,1023 est la normalité de la solution de HCl.

On en déduit que la quantité de Na_2CO_3 dans 250 ml de solution représente:

$$Q_{Na_2CO_3}=0,01146\cdot 53,00\cdot 0,25=0,1518 \text{ g}$$

On détermine de la même manière la normalité de la solution en NaOH et la quantité de NaOH dans 250 ml de solution.

Etant donné que le rapport (voir § 68) des constantes de dissociation $K_1 : K_2$ de l'acide carbonique est inférieur à 10^4, le saut du pH près du point équivalent, correspondant à la formation de $NaHCO_3$, n'est pas suffisamment grand; aussi la méthode examinée est-elle relativement peu précise (la précision ne dépassant pas 1%). L'une des causes défavorables diminuant la précision du dosage est également l'absorption de CO_2 de l'air (ou de l'eau) par la solution. A la suite de ce phénomène une partie de NaOH se transforme en Na_2CO_3. Pour cette raison, lors de l'analyse il est indispensable de :

a) diluer la solution avec l'eau débarrassée de CO_2*; prélever rapidement la solution avec une pipette afin d'éviter l'absorption de CO_2 atmosphérique;

b) titrer immédiatement le volume mesuré de la solution;

c) à la fin du titrage par la phénolphtaléine, ajouter lentement l'acide pour prévenir la formation de H_2CO_3 libre au lieu de $NaHCO_3$;

d) éviter de mélanger fortement la solution, ce qui aurait pour conséquence l'absorption de CO_2 de l'air;

e) lors du titrage, ajouter une assez grande quantité (8 ou 10 gouttes) de phénolphtaléine; s'il n'y a qu'une petite quantité de cet indicateur, la décoloration de la solution se produit avant qu'on atteigne le point équivalent, en raison de la sensibilité élevée de l'indicateur vis-à-vis de CO_2.

Malgré la précision relativement faible de cette méthode, on peut l'appliquer avec succès au cas où la teneur en carbonate est faible par rapport à la teneur en NaOH.

Méthode d'utilisation de la précipitation des ions CO_3^{--}

Avec cette méthode plus précise, on titre une portion de la solution étudiée de HCl par le méthylorange et dans une autre on fait préalablement précipiter les ions CO_3^{--} en ajoutant $BaCl_2$ à la solution. Ensuite, sans filtrer le précipité de $BaCO_3$, on titre la solution par la phénolphtaléine**. Le premier titrage fournit évidemment un volume total d'acide chlorhydrique (V_1), utilisé pour la neutralisation de NaOH et de Na_2CO_3, et le deuxième titrage donne un volume de HCl (V_2), dépensé pour la neutralisation de NaOH. La différence ($V_1 - V_2$) représente un volume de HCl, nécessaire pour neutraliser Na_2CO_3.

Mode opératoire. Diluer par l'eau débarrassée de CO_2 la solution renfermant NaOH et Na_2CO_3 dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, jusqu'à ce que le niveau atteigne le trait de repere; mélanger soigneusement. Mesurer à l'aide d'une pipette la partie aliquote (25,00 ml) de la solution obtenue. Ajouter à celle-ci 1 ou 2 gouttes de méthylorange; doser à l'aide de la solution étalon de HCl. Répéter 2 ou 3 fois le titrage précis; prendre la moyenne des lectures obtenues.

Après avoir mesuré à l'aide d'une pipette 25,00 ml de solution, y ajouter 8 ou 10 ml de solution 1 N de $BaCl_2$ et 8 ou 10 gouttes de phénolphtaléine. Sans filtrer le précipité ($BaCO_3$), titrer la solution

---

* Pour éliminer CO_2 de l'eau, on la fait bouillir et on la refroidit ensuite dans un récipient protégé contre CO_2 par un tube d'absorption contenant de la chaux sodée.

** Si au lieu de phénolphtaléine on prend le méthylorange (étant donné qu'avec ce dernier le titrage s'achève en milieu acide), non seulement NaOH mais également $BaCO_3$ entrent en réaction avec HCl.

par HCl en la mélangeant avec précaution jusqu'à disparition complète de la coloration rouge. Répéter encore 1 ou 2 fois cet essai et prendre la moyenne des résultats concordants.

Calculs. Supposons que l'on a dépensé pour le titrage avec le méthylorange en moyenne 24,42 ml d'une solution de HCl et pour le titrage avec la phénolphtaléine (après précipitation des ions CO_3^{--}), 20,16 ml. Ce dernier nombre représente le volume de la solution de HCl, dépensé pour la neutralisation de NaOH. Par conséquent, pour la neutralisation de Na_2CO_3 on utilise: 24,42—20,16 = =4,26 ml de solution de HCl. En raisonnant comme on l'a fait lors de la première méthode, trouver la quantité de NaOH et de Na_2CO_3 dans 250 ml de solution.

§ 74. Détermination de la dureté de l'eau

La dureté de l'eau est due à la présence de sels solubles de calcium et de magnésium*. Suivant la nature de ces sels, on distingue la dureté temporaire et la dureté permanente.

La *dureté temporaire* dépend principalement de la présence d'hydrogénocarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$ et d'hydrogénocarbonate de magnésium $Mg(HCO_3)_2$. Si l'on fait bouillir l'eau contenant les sels indiqués, ceux-ci précipitent sous formes de sels neutres, et la dureté de l'eau est supprimée, par exemple:

$$Ca(HCO_3)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

L'apparition d'incrustations dans les chaudières, les bouilloires, etc., dépend, comme on le sait, du dépôt d'un précipité lors de l'ébullition de l'eau.

La *dureté permanente* est influencée par la présence d'autres sels solubles de calcium et de magnésium (principalement de sulfates).

Contrairement à la dureté temporaire, la dureté permanente ne peut être éliminée par ébullition. La somme des duretés permanente et temporaire définit la *dureté totale* de l'eau.

Autrefois, on exprimait la dureté de l'eau en unités conventionnelles spéciales, appelées « degrés de dureté »**. A l'heure actuelle, on évalue en U.R.S.S. la *dureté par le nombre d'équivalents-milligrammes* (voir p. 240) *des sels solubles de calcium et de magnésium contenus dans 1 litre d'eau.*

On examinera ci-dessous séparément les dosages acidimétriques de la dureté temporaire et de la dureté permanente de l'eau.

---

* Dans certains cas, la dureté dépend également de la présence de sels de fer.

** Les degrés de dureté montraient à combien de milligrammes de CaO était équivalente la quantité totale des sels de calcium et de magnésium, contenue dans 100 ml d'eau.

Outre les méthodes acidimétriques des dosages de la dureté de l'eau, la méthode complexométrique est couramment utilisée; elle sera examinée en détail au § 116.

Détermination de la dureté temporaire

On titre un volume déterminé de l'eau par l'acide chlorhydrique en présence de méthylorange, il se produit alors les réactions suivantes :

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2 \uparrow$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2 \uparrow$$

Mode opératoire. A l'aide d'une pipette de 50 ou 100 ml, mesurer 100 ou 200 ml d'eau étudiée que l'on verse dans une fiole conique. Ajouter à cette eau 2 ou 3 gouttes de méthylorange et titrer au moyen de la solution étalon de HCl. Répéter 2 ou 3 fois le titrage et prendre la moyenne des nombres concordants.

Calculs. Supposons que pour titrer 200 ml d'eau étudiée, on a utilisé en moyenne 10,13 ml de solution 0,1023 N de HCl. Pour 1 litre d'eau, cela représente 10,13·5, c'est-à-dire 50,65 ml. Un litre de solution de HCl contient 0,1023 équivalent-gramme de HCl et un ml 0,1023 équivalent-milligramme. Par conséquent, on a dépensé en tout pour le titrage de $Ca(HCO_3)_2$ et de $Mg(HCO_3)_2$, contenus par litre d'eau, 0,1023·50,65 équivalent-mg de HCl. Cette valeur représente évidemment la quantité totale d'équivalents-milligrammes de ces sels contenue par litre d'eau.

De cette manière, la dureté temporaire recherchée de l'eau est égale à:

$$x = 0{,}1023 \cdot 50{,}65 = 5{,}181 \text{ équivalent-mg/l}$$

Détermination de la dureté permanente

Ce dosage se repose sur la précipitation de sels de calcium et de magnésium sous forme de carbonates par un excès d'une solution titrée de Na_2CO_3. Après séparation du précipité, l'excès de Na_2CO_3 qui n'a pas participé à la réaction est titré par une solution de HCl en présence de méthylorange. On trouve d'après la différence la quantité de Na_2CO_3 dépensée pour la précipitation des sels de calcium et de magnésium (méthode de titrage inverse, voir p. 324). De là, il est facile de calculer la dureté recherchée de l'eau.

Après addition de Na_2CO_3, on évapore la solution jusqu'à siccité. Les sels acides $Ca(HCO_3)_2$ et $Mg(HCO_3)_2$ sont entièrement décomposés

en précipités de carbonates insolubles dans l'eau. Toutefois, on n'a pas besoin de Na_2CO_3 pour les faire précipiter. Pour cette raison, la méthode examinée fournit non pas la dureté totale mais la dureté permanente de l'eau*.

Mode opératoire. Après avoir versé à l'aide d'une pipette dans une capsule en porcelaine 100 ml d'eau étudiée, ajouter à cette eau à l'aide d'une burette un volume exactement mesuré (10 à 25 ml) d'une solution ~0,1 N de Na_2CO_3. Evaporer jusqu'à siccité le mélange obtenu dans le bain-marie. Traiter le résidu sec afin d'en extraire le reste (excès) de Na_2CO_3 par 15 ou 20 ml d'eau distillée ne contenant pas de dioxyde de carbone**. Filtrer et laver le précipité non soluble de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium (laver également la capsule) 3 ou 4 fois avec la même eau en rassemblant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole conique pour les titrer.

Une fois le lavage terminé, ajouter à la solution obtenue 1 à 2 gouttes de méthylorange et titrer la solution par de l'acide chlorhydrique.

Déterminer ensuite le rapport entre les volumes équivalents de Na_2CO_3 et de HCl. Le plus simple est de verser dans un matras à l'aide d'une burette un volume de Na_2CO_3 égal à celui qui a été dépensé lors du dosage, et de le titrer 2 ou 3 fois par une solution de HCl en présence de 1 ou 2 gouttes de méthylorange.

Calculs. Supposons que lors du dosage on a utilisé 20,00 ml de solution de Na_2CO_3 et que lors du titrage inverse du reste de Na_2CO_3 (après son interaction avec les sels de calcium et de magnésium) on a dépensé 16,48 ml de solution 0,1023 N, alors que pour 20,00 ml de solution de Na_2CO_3 on prend en moyenne 19,16 ml de solution de HCl. Si l'on compare ces chiffres, on voit clairement que la quantité de sels de calcium et de magnésium qui sont présents dans 100 ml d'eau étudiée et dont dépend la dureté permanente de l'eau, est équivalente à 19,16 — 16,48 = 2,68 ml de solution 0,1023 N de HCl. Si l'on réduit le résultat pour 1 litre d'eau, on obtient 26,8 ml de solution de HCl.

De là (en raisonnant comme précédemment) nous trouvons la dureté permanente :

$$x = 0{,}1023 \cdot 26{,}8 = 2{,}7416 \text{ équivalent-mg/l}$$

---

* Si l'on titre au préalable l'eau à étudier par l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire si l'on fait se transformer les hydrogénocarbonates en chlorures, on peut déterminer également la dureté totale de l'eau par une méthode analogue à celle que l'on examine. On définit en général la dureté totale comme la somme de la dureté temporaire et la dureté permanente.

** L'eau qui contient de CO_2 dissout les carbonates, par exemple:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Au sujet de la préparation de l'eau débarrassée de CO_2, voir le premier renvoi p. 342.

§ 75. Préparation d'une solution titrée étalon de NaOH

Pour avoir la possibilité de déterminer la teneur des solutions en différents acides, préparons une autre solution titrée étalon fondamentale pour la méthode de neutralisation, c'est-à-dire une solution titrée d'un alcali, par exemple de NaOH.

Préparation d'une solution de NaOH. La soude caustique, par suite de l'absorption de CO_2 de l'air, contient toujours Na_2CO_3 en tant qu'impureté. On sait (§ 68) que ce corps est très nuisible étant donné qu'en sa présence on obtiendra des résultats différents lors du titrage des mêmes solutions d'acide par une base suivante qu'on le fera en présence de méthylorange ou de phénolphtaléine.

Il faut se débarrasser* de Na_2CO_3. Le plus commode est de le faire par précipitation de l'ion carbonate par une solution de $BaCl_2$:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = \downarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

Pour préparer la solution, placer de petits morceaux de NaOH dans un verre. Laver ceux-ci à l'eau distillée, 2 ou 3 fois, par de petites portions en les rejetant à chaque fois et en les remplaçant par de nouvelles portions. Au cours de cette opération, la partie importante de Na_2CO_3 qui recouvre les petits fragments de NaOH sera dissoute. Ensuite, peser le plus rapidement possible la quantité nécessaire de NaOH sur une balance technique et porter à l'aide d'une pince spéciale les morceaux lavés sur un verre de montre ou dans un bécher préalablement tarés (*pas sur du papier* !). Pour préparer 1 litre de solution 0,1 N, il faudrait peser 4 g de NaOH. Ce dernier toutefois renferme de l'eau et de Na_2CO_3 comme impuretés, aussi faut-il en peser un peu plus, soit près de 4,5 g.

Une fois la pesée terminée, dissoudre NaOH dans 1 litre d'eau distillée en la mesurant à l'aide d'une éprouvette graduée.

Ajouter à la solution obtenue quelques millilitres de solution 2 N de $BaCl_2$. Laisser au précipité le temps de se déposer parfaitement; ensuite après avoir vérifié si la précipitation est complète**, verser à l'aide d'un siphon dans un autre récipient le liquide devenu transparent.

---

* D'ailleurs, si l'on a l'intention d'effectuer tout le titrage en se servant uniquement du méthylorange (c'est-à-dire sans déterminer la teneur en acides faibles), la présence de Na_2CO_3 n'est pas nocive et on peut ne pas l'éliminer.

** Pour cela, faire agir une solution de H_2SO_4 sur 1 ou 2 ml de solution transparente. La formation d'un précipité (trouble) de $BaSO_4$ indique qu'il y a un excès de Ba^{++} dans la solution et que, par conséquent, les ions CO^{--} sont entièrement déposés.

Afin de ne pas ajouter $BaCl_2$ au hasard, le mieux est de déterminer préalablement la teneur en Na_2CO_3 dans la solution alcaline préparée (§ 73). Après avoir trouvé de cette manière la normalité de Na_2CO_3,

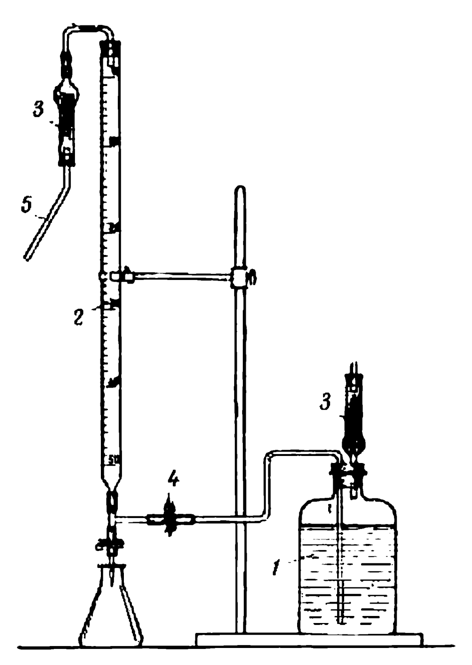


Fig. 55. Appareil pour le titrage au moyen d'alcalis caustiques :
1 — flacon; *2* — burette; *3* — tube d'absorption; *4* — pince; *5* — tube en verre

il est facile de calculer le volume de la solution 2 N de $BaCl_2$, nécessaire pour la précipitation. Ainsi, en cas où la normalité de la solution de Na_2CO_3 se trouve être égale à 0,01, on peut écrire :

$$2x = 1000 \cdot 0{,}01$$

d'où $x = 5$ ml. Pour obtenir une précipitation plus complète, prendre 1,5 fois plus de précipitant que la quantité calculée.

La solution de NaOH obtenue doit être protégée contre l'absorption de CO_2 de l'air. La fig. 55 illustre un appareil spécial pour le titrage que l'étudiant peut facilement monter lui-même. Le col du flacon (*1*) et la burette (*2*) sont obturés par des bouchons où l'on a fixé des tubes d'absorption spéciaux (*3*) contenant de la chaux sodée (§ 44). La chaux sodée absorbe CO_2 et protège la solution de NaOH contre l'influence de ce dernier.

On commence par boucher l'ouverture supérieure du petit tube étroit inférieur par un petit morceau de coton. On remplit ensuite les tubes (*3*) de morceaux, de la grosseur d'un petit pois, de chaux sodée (ou d'ascarite) qui est recouverte d'une couche de coton. On place dans le tube un bouchon muni d'un petit tube étroit.

Pour remplir la burette, on entrouvre la pince (*4*) et aspire avec la bouche l'air à travers le tube en verre (*5*). Une fois la burette remplie, on referme la pince et on se sert ultérieurement de la burette comme à l'ordinaire. Un appareil plus complexe pour le titrage par des solutions alcalines, utilisé principalement dans les laboratoires, est illustré par la fig. 31,*a*.

Détermination du titre. Le titre d'une solution de NaOH peut être déterminé soit d'après une solution titrée de HCl, soit d'après une solution d'une substance de base, par exemple d'acide oxalique.

Détermination du titre d'une solution de NaOH par HCl. Mesurer exactement à l'aide d'une burette 25,00 ml de solution de NaOH et, après avoir ajouté 1 ou 2 gouttes de méthylorange, titrer la solution comme à l'ordinaire par une solution titrée étalon de HCl jusqu'à obtenir un rosissement par suite de l'addition d'une seule goutte de la solution de HCl.

Après avoir répété deux ou trois fois ce titrage précis, calculer de la manière habituelle la normalité de NaOH d'après la valeur de la normalité de HCl et les volumes utilisés des solutions de NaOH et de HCl. La méthode examinée, malgré sa rapidité et sa commodité, a pour défaut le fait que toutes les erreurs commises lors de la détermination du titrage de HCl se répercutent sur les résultats du dosage.

Détermination du titre d'après l'acide oxalique (ou succinique). Préparer tout d'abord une solution 0,1 N (approximativement) de l'un des acides indiqués et dont le titre est exactement connu, en se servant d'un matras jaugé de 250 ml (ou de 200 ml) de capacité et en agissant comme lors de la détermination du titre d'une solution de borax (p. 335). Lors du calcul de la prise d'essai, partir de ce que la composition des acides correspond strictement aux formules $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (acide oxalique) et $H_2C_4H_4O_4$ (acide succinique) et de ce que tous les deux sont titrés comme des diacides. Ce sont des acides relativement faibles; il faudra les titrer avec de la phénolphtaléine. Etant donné que cet indicateur est très sensible à l'acide carbonique, il faudra, en dissolvant la prise d'essai, se servir d'eau d'où l'on a éliminé CO_2.

Après avoir préparé la solution, la mélanger soigneusement. Calculer le titre et la normalité de la solution obtenue.

Mesurer et verser ensuite dans le matras une partie aliquote (25,00 ml) de cette solution. Après avoir ajouté 8 ou 10 gouttes de phénolphtaléine, la titrer par une solution de NaOH. La coloration rose de la solution, qui apparaît lors du titrage, disparaît rapidement au

début du mélange. Quand NaOH sera titré, on obtiendra une coloration rose plus stable qui disparaîtra en fin de compte par suite de l'absorption par la solution de CO_2 de l'air.

Il faut terminer le titrage au moment où dans la solution que l'on a mélangée après addition d'une dernière goutte de NaOH la coloration se maintient pendant d'environ 30 secondes.

Comme toujours, procéder au premier titrage afin d'obtenir un résultat approximatif avec une précision à 1 ml près. Titrer ensuite 3 fois la solution avec précision. Etablir la moyenne des résultats obtenus (qui ne doivent pas différer de plus de 0,1 ml). D'après les volumes des solutions, utilisés lors du titrage, et la normalité connue de la solution d'acide oxalique (ou d'acide succinique), calculer la normalité de la solution de NaOH.

Cette méthode de détermination du titre n'a déjà plus le défaut qui est propre à la première méthode. Les erreurs lors des divers dosages ne s'additionnent pas. A cet égard, ce procédé est donc plus sûr. Si on travaille soigneusement, les deux méthodes doivent fournir tout de même des résultats très voisins. Des écarts plus ou moins importants indiquent qu'on a commis une erreur.

§ 76. Dosage des acides

Si l'on dispose d'une solution alcaline titrée, on peut déterminer la teneur des solutions en différents acides. Si l'acide est fort, on le titre avec du méthylorange de la même manière comme cela a été indiqué pour déterminer le titre d'une solution de NaOH par HCl, c'est-à-dire en titrant la solution alcaline par la solution acide à étudier jusqu'au rosissement de l'indicateur, dû à l'addition d'une seule goutte de cette solution acide. Si on a éliminé Na_2CO_3, contenu dans la solution de NaOH (§ 75), on peut également titrer avec le même succès en présence de phénolphtaléine. Seul l'ordre de titrage doit être inverse de celui que l'on a indiqué ci-dessus.

Lors du dosage des acides faibles, on procède au titrage obligatoirement avec de la phénolphtaléine et non pas avec le méthylorange (§ 63). Dans ce cas, on agit de même que lors de la détermination du titre d'une solution de NaOH par l'acide oxalique, c'est-à-dire qu'on titre l'acide correspondant par un alcali jusqu'au maintien pendant 30 secondes d'une coloration rose pâle de la solution. Si on détermine la teneur d'un acide tel que H_3PO_4, on peut le titrer par un alcali caustique soit par le méthylorange jusqu'à obtenir NaH_2PO_4, soit avec de la phénolphtaléine (ou mieux avec de la thymolphtaléine) jusqu'à obtenir Na_2HPO_4. L'équivalent de H_3PO_4 est égal dans le premier cas à M et dans le deuxième à $M:2$ (§ 68).

Si l'on a besoin de déterminer le pourcentage d'un acide concentré quelconque, on pèse sur une balance analytique une prise d'essai

précise* de cet acide afin qu'après dilution dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne approximativement une solution 0,1 N.

Il faut peser les acides concentrés dans un vase à tarer dont le couvercle est fermé. La pesée doit être faite avec beaucoup de précautions!

On verse par un entonnoir la prise d'essai prélevée dans un matras jaugé contenant 50 à 100 ml d'eau, après quoi on lave plusieurs fois le vase à tarer et l'entonnoir à l'eau. On dilue la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de repère. On la mélange soigneusement et titre une partie aliquote par une base (ou bien inversement). A partir des résultats du titrage, on calcule la normalité de la solution acide diluée et la quantité d'acide contenue dans le volume du matras jaugé. Le résultat obtenu est exprimé en pourcentage de la prise d'essai prélevée.

§ 77. Dosage de l'ammoniac dans les sels ammoniacaux

On peut déterminer la teneur en ammoniac des sels ammoniacaux à l'aide de la méthode de neutralisation (§ 69). Etant donné qu'il est impossible de titrer directement les sels d'ammonium par une base à cause de l'absence de saut sur la courbe de titrage (p. 300), il faut recourir à des méthodes de titrage indirectes, à savoir : à la méthode de titrage inverse et à la méthode de substitution. Examinons-les séparément.

Méthode de titrage inverse

Ce dosage peut être fait de manières différentes parmi lesquelles nous n'examinerons que la méthode la plus simple bien qu'elle soit la moins précise.

Mode opératoire. Contrairement aux dosages (qui ont été examinés jusqu'ici) au cours desquels on a appliqué la méthode de pipettage, nous nous servirons ici de la méthode des prises d'essai isolées (p. 239).

Peser sur une balance analytique une prise d'essai de près de 0,15 g de NH_4Cl qu'il faut introduire dans un matras afin de la titrer. Dissoudre celle-ci dans 50 ou 60 ml d'eau distillée. Ajouter ensuite à la solution à partir d'une burette un volume, exactement mesuré mais volontairement excédentaire, de solution titrée de NaOH (par exemple, 40,00 ml) et chauffer jusqu'à élimination complète de l'ammoniac formé d'après l'équation ;

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

---

* On calcule la prise d'essai nécessaire en partant de la densité relative de l'acide et en raisonnant comme lors de la préparation d'une solution de HCl. Voir également § 57, exemple 4 (p. 253).

On ne peut interrompre le chauffage qu'au moment où le papier-filtre humecté par une solution de $Hg_2(NO_3)_2$ cesse de noircir par le dégagement des vapeurs de NH_3^*.

Après avoir obtenu ce résultat, laisser la solution se refroidir. Titrer ensuite l'excès d'alcali par une solution titrée étalon de HCl en présence de méthylorange.

Calculs. Lors du dosage, on a dépensé 40,00 ml de solution 0,09964 N de NaOH. Pour titrer l'excès de cette solution, on a utilisé 14,60 ml de solution 0,1023 N de HCl. Calculons tout d'abord à quel volume (*V*) de la solution de NaOH est équivalente la quantité de HCl utilisée pour le titrage. On part de l'équation:

$$V \cdot 0,09964 = 14,60 \cdot 0,1023$$

d'où

$$V = \frac{14,60 \cdot 0,1023}{0,09964} = 14,96 \text{ ml}$$

On en déduit que sur 40,00 ml de NaOH prélevés, on en a dépensé 40,00 — 14,96 = 25,04 ml pour la réaction avec NH_4Cl. Etant donné que 1 litre de solution 0,09964 N de NaOH contient 0,09964 équivalent-gramme, il y aura dans 25,04 ml de cette solution :

$$\frac{0,09964 \cdot 25,04}{1000} \text{ équivalent-g de NaOH}$$

En considérant que les corps réagissent entre eux par quantités équivalentes, il y avait aussi autant d'équivalents-grammes de NH_4Cl dans la prise d'essai de sel prélevé. Vu que dans la réaction considérée une molécule de NH_3 se forme aux dépens d'une molécule de NaOH, l'équivalent-gramme de NH_3 est égal à $M:1$ = 17,03 g. Par conséquent, la quantité de NH_3 contenue dans la prise d'essai est égale à:

$$Q_{NH_3} = \frac{0,09964 \cdot 25,04 \cdot 17,03}{1000} = 0,04248 \text{ g}$$

Il reste à calculer quel est le pourcentage de la prise d'essai que constitue la quantité d'ammoniac trouvée.

La méthode considérée est relativement peu précise: chauffé dans un récipient en verre, NaOH réagit avec le verre, ce qui entraîne la dépense d'une certaine quantité d'alcali (dont il n'est pas tenu compte).

Des résultats plus précis sont fournis par la méthode de distillation de l'ammoniac (qui se dégage lors de la réaction avec l'alcali) dans un volume mesuré

* Le noircissement du papier se produit par suite de l'interaction de $Hg_2(NO_3)_2$ avec NH_3 suivant l'équation:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2 \right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

d'une solution titrée de HCl réagissant avec NH_3 d'après l'équation:

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl$$

Si on titre le reste de l'acide non utilisé par un alcali en présence de méthyl-orange*, il est facile de calculer le volume de HCl, dépensé pour réagir avec NH_3, d'après la différence, ainsi que cela a été fait ci-dessus. A partir de ce fait, on peut trouver la quantité de NH_3 contenue dans la prise d'essai.

On se sert de la méthode de distillation pour déterminer la teneur en azote des corps d'origine animale ou végétale et, en particulier, des composés organiques. Dans ce cas, on chauffe la prise d'essai de substance dans H_2SO_4 concentré (densité relative 1,84) en présence de catalyseurs (par exemple, de mercure). Le corps organique s'oxyde en CO_2 et H_2O, et tout l'azote de ce corps se transforme en $(NH_4)_2SO_4$. Après addition à la solution obtenue d'un excès de solution concentrée d'un alcali, l'ammoniac formé est distillé et on le dose suivant les méthodes ordinaires.

Méthode de substitution

La méthode de substitution consiste en ce qu'un corps quelconque (par exemple, NH_4Cl) que l'on ne peut titrer directement par la solution titrée étalon (NaOH) est remplacé par une quantité équivalente d'un autre corps (HCl) qui est titré par ladite solution. Dans le cas considéré, on procède à cette substitution en ajoutant à une solution de sel ammoniacal une solution de formaldéhyde CH_2O qui réagit avec NH_4Cl d'après l'équation:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O = (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O$$

Le composé $(CH_2)_6N_4$ qui se forme lors de la réaction s'appelle urotropine (ou bien l'hexaméthylènetétramine). Vu que la quantité de HCl obtenue lors de la réaction doit être équivalente à celle de NH_4Cl prélevée, on peut calculer facilement la quantité de NH_4Cl dans la prise d'essai en titrant HCl par une solution de NaOH. Par conséquent, on peut également doser NH_3 contenu dans cette prise d'essai. Cette méthode est suffisamment précise et très commode.

Mode opératoire. Après avoir prélevé une prise d'essai précise de l'ordre de 0,15 g de NH_4Cl, la dissoudre dans 25 ml d'eau, ajouter à la solution 5 ml de formaldéhyde à 40 % (qui doit être préalablement neutralisé par de la soude caustique**) et de 2 à 5 gouttes de phénolphtaléine à 1 %***.

* Vu que la solution contient NH_4Cl qui donne à la solution une réaction acide au point équivalent, il est impossible d'employer dans ce cas la phénolphtaléine (§ 65).

** Le formaldéhyde contient ordinairement de l'acide formique HCOOH comme impureté. Si on ne neutralise pas cet acide, le dosage fournira un résultat imprécis. On procède à la neutralisation par la phénolphtaléine en ajoutant l'alcali jusqu'à ce qu'il apparaisse une faible coloration rose.

*** La réaction entre les sels d'ammonium et le formaldéhyde est réversible. Afin qu'elle se déroule pratiquement jusqu'au bout, il faut fixer d'une façon suffisamment complète l'acide formé lors de la réaction. On obtient ce résultat

Laisser le mélange reposer pendant quelques minutes, et le doser ensuite par une solution titrée étalon de NaOH jusqu'à ce que la coloration rose se maintienne pendant 30 secondes à la suite de l'addition d'une seule goutte de réactif.

Calculs. Le calcul est tout à fait identique à celui qui a été examiné au sujet de la première méthode: on calcule d'après le volume et la normalité de la solution de NaOH utilisée pour la réaction la dépense d'équivalents-grammes de NaOH pendant cette opération. Il y avait exactement autant d'équivalents-grammes de HCl et, par conséquent, autant d'équivalents-grammes de NH_4Cl et de NH_3. La valeur trouvée d'équivalents-grammes est multipliée par l'équivalent-gramme de NH_3 (17,03 g). Le résultat est exprimé en pourcentage de la prise d'essai.

EXERCICES
(§§ 71-77)

1. Combien faut-il prendre de ml de HNO_3 (densité relative 1,4) pour obtenir 5 litres de solution 0,1 N de HNO_3 ?

Réponse: environ 34 ml.

2. On dispose d'une solution 4 N de H_2SO_4. Comment préparer à partir de cette solution une solution 0,1 N ?

3. Pourquoi ne peut-on pas trouver le titre d'une solution de H_2SO_4 d'après le poids exact d'une prise d'essai d'acide concentré ?

4. Quel est le poids de la prise d'essai de Na_2CO_3 qu'il faut prendre pour déterminer d'après celle-ci le titre d'une solution 0,1 N de H_2SO_4, si on dispose d'un matras jaugé de 200 ml de capacité et d'une pipette de 50 ml et si on procède au titrage avec le méthylorange ?

Réponse: environ 0,53 g.

5. Calculer la normalité et le titre de H_2SO_4 si l'on utilise 24,00 ml de solution de H_2SO_4 pour titrer par le méthylorange 50,00 ml de Na_2CO_3 obtenus par la dissolution de 0,5000 g de Na_2CO_3 dans un matras jaugé de 200 ml de capacité.

Réponse: N = 0,09826; T = 0,004819 g/ml.

6. Pourquoi est-il indispensable de rincer préalablement la burette et la pipette par la solution avec laquelle on va les remplir ? Peut-on rincer le matras dans lequel on procède au titrage par la solution à titrer ?

7. Quelle est la prise d'essai d'acide succinique $H_2C_4H_4O_4$ qu'il faut prélever si on désire déterminer d'après cet acide le titre d'une solution 0,1 N de KOH par la méthode de pipettage au cas où l'on se sert d'un matras de 250 ml et d'une pipette de 25 ml ? Avec quel indicateur faut-il titrer dans ce cas ?

Réponse: environ 1,5 g.

8. Déterminer la normalité et le titre de KOH si, pour titrer une prise d'essai de 0,1495 g de $H_2C_4H_4O_4$ dissous dans un volume arbitraire d'eau, on a utilisé 25,20 ml de KOH.

Réponse: N = 0,1005; T=0,005637 g/ml.

---

en titrant en présence de phénolphtaléine (le titrage est terminé en milieu faiblement alcalin de pH 9). Au contraire, si l'on procédait au titrage en présence d'un indicateur tel que le méthylorange ou le méthylrouge, le titrage serait terminé en milieu acide et la réaction ne se poursuivrait pas jusqu'au bout.

9. Combien une solution d'acide nitrique concentré contient-elle de p. cent de HNO_3 si, après dissolution de 9,7770 g de cet acide dans un matras jaugé de 1 litre de capacité, on a dépensé 25,45 ml de solution obtenue de HNO_3 pour titrer 25,00 ml de solution 0,1040 N de NaOH.

Réponse: 65,85 %.

10. Combien de grammes de H_3PO_4 y a-t-il dans une solution donnée si, pour titrer cette solution par la phénolphtaléine, on utilise 25,50 ml de solution 0,2000 de NaOH ? Il faut opérer le calcul par le procédé du nombre d'équivalents-grammes de NaOH.

Réponse: 0,2499 g.

11. Combien de grammes de H_3PO_4 y a-t-il dans une solution donnée si, lors du titrage de cette solution par le méthylorange, on a dépensé 25,50 ml de solution 0,2000 N de NaOH ? En résolvant ce problème, trouver d'abord T_{NaOH/H_3PO_4}.

Réponse: 0,4998 g.

12. Combien de grammes de KOH et de K_2CO_3 y a-t-il dans une prise d'essai d'une préparation technique de potasse caustique si, lors de la dilution de cette prise dans un volume arbitraire d'eau, la lecture liée au titrage de la solution en présence de phénolphtaléine était égale à 22,40 ml de solution 0,09500 N de HCl et si la lecture faite lors du titrage en présence de méthylorange était égale à 25,80 ml de cette solution de HCl.

Réponse: 0,0446 g de K_2CO_3 et 0,1013 g de KOH.

13. Lors du titrage de 25,00 ml de solution contenant un mélange de Na_2CO_3 et de $NaHCO_3$, on a dépensé 9,46 ml de solution 0,1200 N de H_2SO_4 en présence de phénolphtaléine et 24,86 ml de solution 0,1200 N de H_2SO_4 en présence de méthylorange. Combien de grammes de Na_2CO_3 et de $NaHCO_3$ y a-t-il dans 250 ml de solution ?

Réponse: 1,203 g de Na_2CO_3; 0,5989 g de $NaHCO_3$.

14. Indiquer parmi les composés suivants: KOH, K_2CO_3 et $KHCO_3$ celui qui existe dans une solution donnée si : a) pour titrer cette solution en présence de phénolphtaléine et de méthylorange, on utilise une quantité identique de HCl; b) pour titrer en présence de phénolphtaléine, on dépense 2 fois moins de HCl que pour titrer par le méthylorange; c) la solution ne donne pas de réaction alcaline avec la phenolphtaléine, mais peut être titrée par le méthylorange.

15. Définir le principe de la méthode de titrage inverse.

16. Combien y avait-il de grammes de $CaCO_3$ si, après traitement d'une prise d'essai de cette substance par 50,00 ml de solution 0,2000 N de HCl, on a utilisé 10,00 ml de solution de NaOH pour titrer le reste de HCl ? On sait que pour titrer 25,00 ml de HCl, on dépense 24,00 ml de solution de NaOH.

Réponse: 0,3962 g.

17. Quelle est la valeur de la dureté temporaire de l'eau si pour titrer 100 ml d'eau, on utilise 5,00 ml de solution 0,09000 N de HCl ?

Réponse: 4,50 équivalent-g/l.

18. Déterminer la dureté permanente de l'eau, en sachant qu'après avoir fait agir 10,00 ml de solution 0,1100 N de Na_2CO_3 sur 100 ml d'eau et après avoir évaporé ce liquide, on a dépensé 6,20 ml de solution 0,1000 N de HCl pour le titrage inverse de l'excès de Na_2CO_3 ?

Réponse: 4,80 équivalent-g/l.

19. Combien y avait-il de magnésium métallique si, après dissolution de celui-ci dans 50,00 ml de solution 0,5200 N de HCl, on a utilisé 15,00 ml de solution 0,2000 N de NaOH pour effectuer le titrage inverse du reste de HCl ?

Réponse: 0,2795 g.

20. Pour doser Mg^{++}, on l'a précipité sous forme de $MgNH_4PO_4$. Le précipité obtenu, après séparation de la solution et lavage, a été dissous dans 50,00 ml de HCl. Il s'est alors produit la réaction:

$$MgNH_4PO_4 + 2HCl = MgCl_2 + NH_4H_2PO_4$$

L'excès d'acide a été titré en présence de méthylorange par une solution 0,1010 N de NaOH. On a dépensé 15,5 ml de cette solution. Combien y avait-il de Mg^{++} si, pour titrer 25,00 ml de HCl, on a utilisé 22,50 ml d'alcali ?

Réponse: 0,0362 g.

21. Pour déterminer la teneur en NH_3 dans $(NH_4)_2SO_4$ technique, on a dissous une prise d'essai de 1,6160 g de ce dernier dans un matras jaugé de 250 ml de capacité. On a fait bouillir 25,00 ml de solution obtenue avec une solution concentrée de NaOH en faisant absorber l'ammoniac dégagé par une solution titrée de H_2SO_4. L'excès d'acide sulfurique, non utilisé lors de la réaction, a été titré par NaOH.

Calculer la teneur p. cent en ammoniac de $(NH_4)_2SO_4$ si pour faire absorber NH_3, on a prélevé 40,00 ml de solution 0,1020 N de H_2SO_4 et si pour le titrage inverse on a dépensé 17,00 ml de solution 0,0960 N de NaOH.

Réponse: 25,79 %.

22. L'azote provenant d'une prise d'essai de 0,8880 g d'un corps organique a été transformé par l'action de H_2SO_4 concentré en $(NH_4)_2SO_4$. Ce dernier a été converti en ammoniac par ébullition avec un alcali concentré. NH_3 dégagé est absorbé par une solution 0,1200 N de H_2SO_4 dont on a utilisé 50,0 ml. Quelle est la teneur p. cent du corps organique en azote si pour titrer un excès de H_2SO_4, on a utilisé 12,00 ml de solution 0,09800 N de NaOH ?

Réponse: 7,61 %.

23. Pour doser le tungstène dans l'acier, on a chauffé une prise d'essai de 1,0000 g avec de HCl, on a ensuite oxydé le tungstène contenu dans l'acier en acide tungstique H_2WO_4 par ébullition avec HNO_3. Après dilution de la solution par de l'eau, on a filtré le précipité de H_2WO_4, l'a soigneusement lavé et l'a dissous dans 40,00 ml de solution titrée de NaOH, on sait en outre que $T_{NaOH/W}$ = 0,001020 g/ml. Quelle est la teneur p. cent en tungstène de l'acier si lors du titrage inverse de l'excès de NaOH en présence de phénolphtaléine, on a utilisé 18,00 ml de solution de HNO_3 dont chaque millilitre est équivalent à 1,02 ml de solution de NaOH ?

Réponse: 2,21 %.

CHAPITRE VII

MÉTHODES D'OXYDO-RÉDUCTION (OXYDORÉDUCTIMÉTRIE)

§ 78. Potentiels d'oxydo-réduction et sens de la réaction

Contrairement aux méthodes de neutralisation et de précipitation où la réaction qui se produit lors du titrage consiste à faire se combiner des ions quelconques avec formation de molécules non dissociées d'un électrolyte faible (eau, acides faibles) ou d'un précipité, dans l'oxydoréductimétrie on utilise des réactions d'oxydo-réduction, liées à un transfert d'électrons*. Lors de ces réactions l'*oxydant, en gagnant des électrons, se réduit, tandis que le réducteur, en perdant des électrons, s'oxyde*. La conséquence de ce changement de répartition des électrons est la modification de valence des atomes ou des ions correspondants. La *valence des atomes ou des ions qui s'oxydent augmente, tandis que celle des atomes ou des ions qui se réduisent diminue*. Ainsi, par exemple, les transformations de Fe^{++} en Fe^{+++}, de Cl^- en Cl_2 et de Cu en Cu^{++} sont des oxydations étant donné que la valence des atomes ou des ions correspondants augmente dans les trois cas (de +2 à +3, de —1 à 0 et de 0 à +2).

Les oxydants et les réducteurs diffèrent par leur force, c'est-à-dire par leur activité chimique. Ainsi, les oxydants forts bénéficient d'une propriété très accusée de gagner des électrons. Pour cette raison, ils sont capables d'enlever les électrons à beaucoup de réducteurs, et parmi ces derniers à ceux qui sont relativement faibles, c'est-à-dire qui cèdent avec difficulté leurs électrons. Au contraire, le pouvoir de gagner des électrons est exprimé beaucoup plus faiblement chez les oxydants faibles. Aussi, ne peuvent-ils oxyder que les réducteurs plus forts (c'est-à-dire ceux qui perdent facilement leurs électrons).

On ne saurait prévoir le sens de l'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction qu'en connaissant la valeur qualitative de la force relative des oxydants et des réducteurs, c'est-à-dire leur *potentiel d'oxydo-réduction*. Cette notion a déjà été mentionnée dans le cours d'analyse qualitative. Elle a une importance encore plus grande dans l'analyse quantitative. Pour cette raison, il est indispensable de s'y arrêter plus en détail.

---

* Les conceptions modernes des phénomènes d'oxydo-réduction, traités comme des processus de transfert d'électrons, ont été introduites dans la science par L. Pissarjevski en 1910-1914.

Si une barre d'un métal quelconque est immergée dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, des cations peuvent partiellement passer du réseau cristallin du métal, dans la couche adhérente de la solution en créant par là même une surabondance de charges positives dans la solution et de charges négatives sur le métal (couche électrique double). Ainsi, une certaine différence de potentiel se crée entre le métal et la solution.

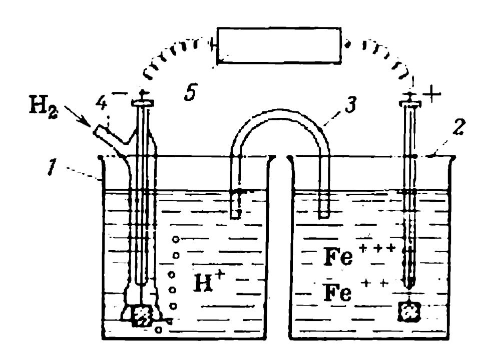


Fig. 56. Schéma d'un appareil destiné à la détermination d'un potentiel d'oxydation normal Fe^{+++}/Fe^{++}:

1, 2 — récipients en verre; *3* — clef électrolytique; *4* — tube destiné au passage de l'hydrogène; *5* — potentiomètre

Le phénomène inverse peut également avoir lieu : un certain nombre de cations peuvent passer de la solution sur le métal. Dans ce cas, la solution acquiert une charge négative (aux dépens de la surabondance des anions autour du métal) et le métal prend une charge négative; alors entre le métal et la solution, il se crée une certaine différence de potentiel de signe contraire.

Il est très difficile de mesurer la différence de potentiel entre le métal et la solution, mais comme on l'a déjà indiqué dans le cours d'analyse qualitative, il est aisé d'évaluer la différence de potentiel entre deux systèmes de ce genre en les unissant en un *élément galvanique* (fig. 56). Tout élément galvanique est constitué de deux demi-éléments dont chacun présente un couple oxydo-réducteur, c'est-à-dire un système comportant la forme oxydée et la forme réduite de l'élément chimique (ou de l'ion) donné.

Dans la forme oxydée, le degré d'oxydation de l'élément est plus grand (Fe^{+++}, Cl_2, MnO_4^-), et dans la forme réduite il est moindre (Fe^{++}, Cl^-, Mn^{++}). La forme oxydée de chaque couple oxydo-réducteur est un oxydant, tandis que la forme réduite agit comme réducteur. Dans ce phénomène, *plus l'oxydant considéré est fort, d'autant plus*

le réducteur doit être faible, et inversement. Par exemple, si on dit que Cl_2 est un oxydant fort, cela signifie que ses atomes ont une propriété fortement accentuée de gagner des électrons, c'est-à-dire de se transformer en ions Cl^-. Dans ce cas les ions Cl^- doivent solidement retenir ces électrons, c'est-à-dire qu'ils doivent se présenter comme un réducteur très faible. De même, du fait que les ions Sn^{++} agissent comme un assez fort réducteur, ce qui veut dire qu'ils perdent assez facilement leurs électrons en se transformant en ions Sn^{++++}, il résulte que ces derniers ne possèdent qu'un très faible pouvoir de gagner des électrons, donc ils sont des oxydants faibles, etc.

Il convient de remarquer que l'on n'a jamais affaire dans la réalité à un oxydant ou à un réducteur pur: dans une solution, ils sont toujours présents en même temps que les produits de leur réduction ou de leur oxydation. Par exemple, le réducteur Fe^{++} contient toujours en addition des ions Fe^{+++} qui se forment à partir de lui et qui ont des propriétés oxydantes. De même, les oxydants Cl_2, MnO_4^-, etc., contiennent toujours, bien qu'en quantités minimes, des additions de réducteurs (les ions Cl^-, Mn^{++}, etc.) qui se forment à partir de ces oxydants.

Par conséquent, il serait plus correct de parler non pas de potentiels de certains oxydants ou réducteurs, mais bien de potentiels d'oxydo-réduction dont disposent des *couples oxydo-réducteurs*, par exemple Fe^{+++}/Fe^{++}, MnO_4^-/Mn^{++}, etc.

Lors de la détermination expérimentale des potentiels d'oxydation des différents couples, il faut tenir compte de ce que la valeur de ces potentiels ne dépend pas seulement de la force de l'oxydant et du réducteur qui entrent dans la composition du couple considéré, mais également du rapport de leurs concentrations. Pour obtenir des résultats comparables, il est indispensable d'identifier les concentrations, de les rendre *égales* à l'unité. Les potentiels obtenus dans ce cas s'appellent des potentiels *normaux*, ils sont désignés par E_0. Pour obtenir des résultats comparables, il est indispensable, lors de la détermination des potentiels d'oxydation normaux, de combiner divers couples oxydo-réducteurs toujours avec le même couple standard. On utilise dans ce but ce qu'on appelle une *électrode normale à hydrogène* qui consiste en un couple $2H^+/H_2$ où la concentration (plus exactement, l'activité) des ions H^+ est égale à 1 ion-g/l et où la pression de l'hydrogène gazeux est égale à 1 atm. Une électrode normale à hydrogène est montrée sur la fig. 56 (à gauche). On place dans le récipient *1* une solution de H_2SO_4 de concentration bien définie; on y immerge une électrode en platine, recouverte d'une couche de platine finement pilé (« noir de platine »). On fait passer par le tube *4* de l'hydrogène chimiquement pur qui, en entrant en contact avec l'électrode de platine, est adsorbé par le platine finement pilé. Pour cette raison, l'électrode agit comme si elle était faite d'hydrogène.

Le potentiel d'une électrode normale à hydrogène est pris par convention égal à 0, de la même manière que lors de la mesure de la température on admet par convention que la température de la glace fondante est égale à 0.

En déterminant le potentiel d'oxydation normal d'un couple quelconque, par exemple Fe^{+++}/Fe^{++}, on le combine avec une électrode normale à hydrogène en une pile galvanique, ainsi que cela a été montré sur la fig. 56.

On place dans le récipient *2* un mélange de volumes égaux de solutions de $FeCl_3$ et de $FeCl_2$ de concentration molaire identique; on immerge dans ce mélange une électrode en platine. Ces deux électrodes sont réunies par un conducteur; on introduit dans le circuit l'appareil *5* destiné à la mesure de la f.é.m. (potentiomètre). Les solutions sont couplées par un tube en U *3* contenant la solution d'électrolyte (KCl). Les ions diffusent d'un récipient à l'autre en passant par ce tube appelé la « clef électrolytique » (ce qui ferme le circuit intérieur)*.

Cet élément fonctionne de la manière suivante. Le pôle négatif (cathode) est l'électrode normale à hydrogène, le pôle positif (anode) est le couple Fe^{+++}/Fe^{++}. Il se produit sur la cathode le phénomène de transmission des électrons par les molécules H_2 au platine, c'est-à-dire qu'il se déroule une réaction d'oxydation des molécules H_2 en ions H^+ conformément au schéma:

$$H_2 - 2e = 2H^+$$

Les électrons qui se libèrent au cours de cette réaction passent par le conducteur vers l'anode où ils se réunissent aux ions Fe^{+++} qui se réduisent alors en ions Fe^{++}:

$$2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++}$$

En additionnant membre à membre les deux équations susmentionnées, nous obtenons l'équation générale de la réaction qui se déroule au cours du fonctionnement de l'élément considéré:

$$2Fe^{+++} + H_2 = 2Fe^{++} + 2H^+$$

La force électromotrice (f.é.m.) de cet élément se trouve être égale à 0,77 V. Etant donné qu'elle représente la différence des potentiels d'oxydation normaux des deux couples, on peut écrire:

$$\text{f.é.m.} = E_{0\,Fe^{+++}/Fe^{++}} - E_{0\,2H^+/H_2} = 0{,}77\ \text{V}$$

* On remplit le tube *3* d'une solution chauffée de KCl contenant de la gélatine ou de l'agar-agar qui, lors du refroidissement, se coagulent en gelée empêchant la solution de sortir du tube, mais n'arrêtant pas le mouvement des ions qui traversent celle-ci.

La valeur de $E_{0\,2H^+/H_2}$ est prise par convention égale à 0. Par conséquent :

$$E_{0\,Fe^{+++}/Fe^{++}} = +0{,}77\ V$$

Le signe + indique que le couple considéré lorsqu'il est combiné à une électrode normale à hydrogène joue le rôle de pôle positif. Au contraire, si ce couple est un pôle négatif (cela veut dire que lors du fonctionnement de l'élément il donne des électrons aux ions H^+ en les réduisant en H_2), le potentiel du couple est considéré comme négatif. *La valeur de potentiel d'oxydation normal* (+0,77 V), *obtenue pour le couple* Fe^{+++}/Fe^{++}, *est la mesure du pouvoir des ions* Fe^{+++} *d'enlever des électrons aux molécules* H_2, *c'est-à-dire la mesure de leur pouvoir d'oxyder ces molécules en ions* H^+.

Si au lieu du couple Fe^{+++}/Fe^{++} on combine une électrode normale à hydrogène à un couple $Cl_2/2Cl^-$, on obtient un élément dont le fonctionnement peut être représenté par le schéma suivant :

$$H_2 - 2e = 2H^+ \text{ (sur la cathode)}$$
$$Cl_2 + 2e = 2Cl^- \text{ (sur l'anode)}$$
$$H_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^-$$

La valeur du potentiel d'oxydation normal du couple $Cl_2/2Cl^-$ se trouve être considérablement plus grande que celle du couple Fe^{+++}/Fe^{++}; elle est précisément égale à $E_{0\,Cl_2/2Cl^-} = +1{,}36$ V. On en déduit que la tendance à gagner des électrons (c'est-à-dire l'activité d'oxydation) chez Cl_2 libre est sensiblement plus grande que chez les ions Fe^{+++}. Donc, les ions Cl^- sont un réducteur plus faible que les ions Fe^{++}. Ainsi, *plus le potentiel d'oxydation normal d'un couple considéré est grand, plus la forme oxydée de ce couple sera un oxydant fort, et plus la forme réduite sera un réducteur faible.*

Les valeurs des potentiels d'oxydation normaux des divers couples qui ont de l'importance dans l'analyse quantitative sont données dans l'*Appendice VI* (p. 579). Dans la première et la troisième colonne de ce tableau sont présentées les formules des composants des divers couples; ces composants sont disposés dans l'ordre ascendant des potentiels d'oxydation normaux correspondants E_0 (quatrième colonne). Dans la deuxième colonne sont indiqués le nombre d'électrons (n), perdus ou gagnés lors de la transformation du réducteur (première colonne) dans l'oxydant correspondant (troisième colonne), ou inversement.

Etant donné qu'avec l'augmentation des valeurs des potentiels d'oxydation la force des oxydants croît et celle des réducteurs diminue, les oxydants les plus forts sont placés au début de la première colonne et les réducteurs les plus forts à la fin de la troisième colonne du tableau des potentiels d'oxydation. Ainsi, par exemple, le plus énergique de tous les oxydants est le fluor à l'état libre, auquel correspond la plus grande valeur de E_0 (+2,87 V). Parmi les oxydants très actifs,

on peut également citer les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide ($E_0 = +1{,}51$ V); les ions dichromate $Cr_2O_7^{--}$ en milieu acide ($E_0 = +1{,}36$ V); le chlore Cl_2 libre ($E_0 = +1{,}36$ V); le brome Br_2 libre ($E_0 = +1{,}07$ V). Les ions Fe^{+++} ($E_0 = +0{,}77$ V); les ions AsO_4^{---} $E_0 = +0{,}57$ V); l'iode I_2 libre ($E_0 = +0{,}54$ V); les ions Sn^{++++} ($E_0 = +0{,}15$ V) et les ions H^+ ($E_0 = 0$ V) sont des oxydants plus faibles, et les ions Zn^{++} ($E_0 = -0{,}76$ V), Al^{+++} ($E_0 = -1{,}70$ V), etc., sont des oxydants encore plus faibles.

Parmi les réducteurs les plus puissants, on peut citer les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que Mg, Al, Zn, etc. L'arséniure d'hydrogène AsH_3 est également un réducteur très fort. Parmi les ions réducteurs très énergiques, on peut citer V^{++}, Ti^{+++}, S^{--}, Sn^{++}; I^-, AsO_3^{---}, Fe^{++}, etc., agissent plus faiblement. Les ions F^- ne possèdent pratiquement pas de propriétés réductrices étant donné qu'il n'existe pas d'oxydant susceptible de leur enlever des électrons. Comme on le sait, il n'est possible d'enlever des électrons aux ions F^- que par voie électrolytique.

Quand deux couples oxydo-réducteurs quelconques se combinent, *le plus fort des deux oxydants enlève des électrons au plus fort des réducteurs; il se forme alors un réducteur et un oxydant plus faibles.* Par exemple, dans le cas des couples $Cl_2/2Cl^-$ et Fe^{+++}/Fe^{++}, l'oxydant le plus fort est Cl_2 ($E_0 = +1{,}36$ V) et le réducteur le plus fort sont les ions Fe^{++} ($E_0 = +0{,}77$ V).

Par conséquent, la réaction entre les couples considérés se déroule ainsi :

$$Cl_2 + 2Fe^{++} \longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{+++}$$

c'est-à-dire dans le sens de la formation d'un réducteur (Cl^-) et d'un oxydant (Fe^{+++}) plus faibles que ceux que l'on avait au départ.

La règle citée peut être également formulée de la manière suivante : *les oxydants ayant un potentiel plus élevé sont capables d'oxyder n'importe quel réducteur ayant un potentiel moins important. De même, les réducteurs ayant un potentiel plus faible sont susceptibles de réduire des oxydants ayant un potentiel plus fort.*

Ainsi, les ions MnO_4^- en milieu acide ($E_0 = +1{,}51$ V) peuvent oxyder tous les réducteurs se trouvant au-dessous d'eux (dans la troisième colonne), par exemple les ions Cl^-, Br^-, Fe^{++}, I^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, Sn^{++}, S^{--}, etc. Les ions $Cr_2O_7^{--}$ ($E_0 = +1{,}36$ V) peuvent également oxyder tous les réducteurs indiqués à l'exception des ions Cl^- vu que le couple $Cl_2/2Cl^-$ a le même potentiel d'oxydation normal que le couple* $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$. De même, les ions $Cr_2O_7^{--}$ ne peuvent

* Toutefois, ce qui vient d'être dit n'est vrai que dans les cas où les concentrations des ions H^+ et Cl^- dans la solution correspondent à celles en présence desquelles on détermine les valeurs des potentiels normaux des couples correspondants. Si les concentrations sont suffisamment fortes, il se produit une oxydation des ions Cl^-.

oxyder les ions Mn^{++} en ions MnO_4^-. Par contre, les ions Cr^{+++} sont capables de réduire les ions MnO_4^- en ions Mn^{++}.

La règle considérée donne la possibilité, en se servant du tableau des potentiels d'oxydation normaux, de prévoir le sens de l'évolution de diverses réactions d'oxydo-réduction, de choisir les oxydants et les réducteurs convenables et de résoudre une série d'autres problèmes importants pour la pratique de l'analyse. Toutefois, il est indispensable de tenir compte de l'influence qu'exercent les concentrations des divers composants des couples correspondants sur la valeur du potentiel oxydant, étant donné que, si on ne le fait pas, on peut arriver à des conclusions erronées.

§ 79. Influence des concentrations et de la réaction du milieu

La relation de dépendance entre le potentiel d'oxydation (E) d'un couple donné quelconque et les concentrations liées à la forme oxydée [Ox.] et à la forme réduite [Réd.] est exprimée par l'équation de Nernst déduite à partir des lois de la thermodynamique:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Réd.}]}$$

Ici E_0 est le potentiel d'oxydation normal* d'un couple donné;
R — constante de gaz (égale à 8,313 j/mole·degré);
T — température absolue;
F — nombre de Faraday (96 500 coulomb/équivalent-g);
n — nombre d'électrons (perdus ou gagnés).

Si on remplace les constantes par leur valeur numérique et si on passe des logarithmes naturels (népériens) aux logarithmes décimaux, on obtiendra à la température ambiante (20°C):

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Réd.}]}$$

Ainsi, pour le couple Fe^{+++}/Fe^{++}

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Si, par exemple, $[Fe^{+++}] = 1$ ion-g/l et si $[Fe^{++}] = 0{,}0001$ ion-g/l, on a

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{,}77 + 0{,}058 \log \frac{1}{10^{-4}} = 1{,}002 \text{ V}$$

* On appelle potentiel normal celui qui a un couple donné au moment où les concentrations de la forme oxydée et de la forme réduite sont égales. Dans ce cas, $\operatorname{Log} \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Réd.}]} = 0$ et $E = E_0$.

Dans les cas où il y a des coefficients stœchiométriques dans l'équation de la réaction se produisant lors de la transformation de la forme oxydée en forme réduite, ces coefficients participent à l'équation de Nernst à titre d'indice du degré pour les concentrations correspondantes. Par exemple, on peut écrire pour le couple $Br_2/2Br^-$:

$$E_{Br_2/2Br^-} = 1{,}07 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

Dans le cas de couples, semblables à Zn^{++}/Zn, où l'un des composants est une substance pratiquement insoluble dans l'eau (Zn), la concentration de cette substance est une valeur constante et, pour cette raison, elle entre dans l'expression de E. De cette manière, pour ce couple:

$$E_{Zn^{++}/Zn} = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \log [Zn^{++}]$$

Evidemment, la valeur de E_0 (égale à —0,76 V) est le potentiel du couple Zn^{++}/Zn lorsque $[Zn^{++}] = 1$ ion-g/l, étant donné que c'est seulement à cette condition que $\log [Zn^{++}] = 0$ et que $E = E_0$.

Dans le cas des anions d'oxacides la transformation de la forme oxydée en forme réduite est très souvent accompagnée d'une modification profonde de leur composition et s'opère avec la participation des ions H^+. Par exemple, lors des réactions d'oxydation, faites à l'aide du permanganate et du dichromate en milieu acide, les anions MnO_4^- et $Cr_2O_7^{--}$ sont réduits suivant les équations:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

etc.

Il est clair que la valeur de E dépend également de la concentration des ions H^+ dans la solution. La valeur indiquée de la concentration entre dans le numérateur de la fraction qui se trouve sous le logarithme et a un degré correspondant au coefficient stœchiométrique, par exemple*:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{++}} = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

$$E_{Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}} = E_0 + \frac{0{,}058}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{--}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{+++}]^2}$$

etc.

* Evidemment, lors de la détermination du potentiel normal E_0 dans ces cas non seulement il est indispensable que les concentrations des formes oxydée et réduite soient égales dans la solution, mais il est également indispensable que l'on crée une concentration en ions H^+ égale à 1. En effet, c'est seulement alors que la fraction se trouvant sous le logarithme sera égale à l'unité et que $E = E_0$.

D'après ces équations, on voit que la concentration en ions H^+ influe tout particulièrement sur la valeur du potentiel d'oxydation de la solution et, par conséquent, sur l'activité oxydante de celle-ci.

Si les concentrations des divers composants de couples oxydo-réducteurs quelconques viennent à changer, les potentiels d'oxydation de ces couples varieront aussi. Dans ce cas, il peut arriver que celui des couples qui a le plus grand potentiel d'oxydation normal aura à la suite de cette modification un potentiel moindre que celui de l'autre couple.

Il s'ensuit que le sens de la réaction entre ces couples deviendra également inverse de celui qui découlait de la position occupée par ces couples dans le tableau des potentiels d'oxydation normaux.

Citons des cas qui illustrent ce qui vient d'être dit. Dans l'analyse volumétrique, le cuivre est dosé par la méthode iodométrique basée sur la réaction:

$$2Cu^{++} + 4I^- = \downarrow 2CuI + I_2$$

Les couples suivants participent à cette réaction: Cu^{++}/Cu^+ ($E = +0,17$ V) et $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0,54$ V). A en juger d'après les valeurs des potentiels normaux, on devrait s'attendre à ce que la réaction se déroule dans un sens contraire:

$$2CuI + I_2 \longrightarrow 2Cu^{++} + 4I^-$$

La cause de cet écart entre la supposition basée sur les valeurs des potentiels normaux et l'expérience s'explique évidemment par la nécessité de tenir compte ici de la faible solubilité de CuI, qui diminue fortement la concentration en ions Cu^+ et, par là même, modifie considérablement la valeur du potentiel du couple Cu^{++}/Cu^+.

En effet, si on admet que la concentration des ions I^- dans la solution est égale à 10^{-1} ion-g/l, compte tenu de ce que la valeur du Kps_{CuI} est égale à 10^{-12}, il est facile de calculer:

$$[Cu^+] = \frac{10^{-12}}{[I^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ ion-g/l}$$

Après avoir remplacé $[Cu^+]$ par sa valeur dans l'équation pour E_{Cu^{++}/Cu^+}, nous obtiendrons:

$$E_{Cu^{++}/Cu^+} = 0,17 + \frac{0,058}{1} \log \frac{[Cu^{++}]}{10^{-11}} = 0,17 + 0,058 \log [Cu^{++}] - 0,058 \cdot (-11)$$

et définitivement,

$$E_{Cu^{++}/Cu^+} = 0,808 + 0,058 \log [Cu^{++}]$$

Vu que la valeur 0,808 V est plus grande que celle du potentiel d'oxydation normal du couple $I_2/2I^-$ (+0,54 V), la réaction considérée doit se produire dans le sens

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow \downarrow 2CuI + I_2$$

et non dans celui auquel on aurait pu s'attendre sur la base des valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples considérés.

La cause du changement de sens de la réaction peut être non seulement la diminution de la concentration de tel ou tel ion dans la solution par suite de la formation d'un composé difficilement soluble, mais également la fixation de cet ion en un complexe suffisamment stable.

Comme on le sait, la concentration en ions H^+ de la solution influe souvent très fortement sur la valeur du potentiel d'oxydation; pour cette raison, le changement de sens du phénomène d'oxydo-réduction peut être parfois la conséquence d'un changement de pH du milieu.

Par exemple, à en juger d'après les valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples AsO_4^{---}/AsO_3^{---} (+0,57 V) et $I_2/2I^-$ (+0,54 V), il devrait se dérouler entre eux la réaction suivante:

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \qquad (1)$$

C'est bien cette réaction qui se déroule au cas où les concentrations de tous les ions participant à la réaction correspondent à celles que l'on utilise en déterminant les potentiels d'oxydation normaux des couples considérés. Supposons toutefois qu'on procède à la réaction en présence d'un excès de $NaHCO_3$, qui maintient dans la solution un pH $\sim$8. La diminution de la concentration en ions H^+, causée par cet excès, qui se trouve ainsi ramenée à 10^{-8} ion-g/l, n'aura pas de conséquences sur le potentiel du couple $I_2/2I^-$. Au contraire, dans le cas du couple AsO_4^{---}/AsO_3^{---} où la transformation de la forme oxydée en forme réduite a lieu avec la participation des ions H^+, ainsi qu'on le voit d'après l'équation:

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows AsO_3^{---} + H_2O$$

le potentiel d'oxydation diminuera jusqu'à la valeur:

$$E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} = 0,57 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}](10^{-8})^2}{[AsO_3^{---}]} =$$

$$= 0,57 - \frac{0,058 \cdot 16}{2} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}]}{[AsO_3^{---}]}$$

$$E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} = 0,106 \frac{0,058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}]}{[AsO_3^{---}]}$$

Etant donné que la valeur 0,106 V est inférieure au potentiel d'oxydation normal du couple $I_2/2I^-$, dans ces conditions ce ne sont plus les ions AsO_4^{---} qui oxyderont les ions I^- en I_2; au contraire, c'est l'iode élémentaire qui oxydera les ions AsO_3^{---} en AsO_4^{---}:

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{---} + 2H^+ + 2I^- \qquad (2)$$

De cette manière, la fixation des ions H^+ qui se passe lors de l'addition de $NaHCO_3$:

$$H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

favorise l'évolution de la réaction (2) au cours de laquelle les ions considérés sont formés. Au contraire, l'accroissement de la concentration en ions H^+ en augmentant le potentiel d'oxydation du couple AsO_4^{---}/AsO_3^{---}, favoriserait la réaction (1).

On peut généraliser cette conclusion : *si les ions* H^+ *sont employés dans une réaction, il faut procéder à cette réaction en milieu acide. Au contraire, si les ions* H^+ *sont formés par suite d'une réaction, il faut les fixer par addition d'un alcali** *ou des corps semblables à* $NaHCO_3$. Comme les concentrations des ions H^+ et OH^- sont liées par l'équation :

$$[H^+][OH^-]=K_{H_2O}$$

l'utilisation des ions OH^- équivaut à la formation des ions H^+; quant à la formation des ions OH^-, elle est équivalente à l'utilisation des ions H^+.

On voit par l'exemple suivant à quel point est grande l'influence de la concentration en ions H^+ sur l'évolution des réactions d'oxydo-réduction auxquelles ces ions participent. Si l'on ajoute à une solution KNO_2 une solution de KI, il ne se produira aucune modification notable. Si l'on introduit dans le mélange obtenu un peu de HCl ou de H_2SO_4, une réaction violente commencera immédiatement, accompagnée de dégagement d'un gaz (NO) et de formation d'un précipité gris sombre (I_2) :

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = \downarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Bien qu'il ait déjà existé des ions H^+ dans la solution, sans même y ajouter l'acide, leur concentration ($\sim 10^{-7}$ ion-g/l) était évidemment insuffisante pour que le potentiel d'oxydation du couple NO_2^-/NO surpasse le potentiel du couple $I_2/2I^-$. Pour cette raison, cette réaction n'aurait pas pu se dérouler sans addition d'acide. Le calcul fait d'après l'équation de Nernst confirme l'exactitude de cette interprétation. On pourrait citer beaucoup d'exemples semblables où pour obtenir un phénomène d'oxydo-réduction, il faut créer une concentration déterminée en ions H^+.

Il n'est pas difficile de comprendre que le changement de sens des réactions est causé par une modification de concentration d'un des ions qui y participent ou par une variation du pH du milieu d'autant plus faible que la différence des potentiels d'oxydation normaux des couples correspondants est plus restreinte. Ainsi, dans le cas de la réaction :

$$Pb^{++} + Sn = Pb + Sn^{++}$$

à laquelle correspond une différence des potentiels normaux de 0,01 V,

---

* Dans l'exemple considéré, l'addition d'un alcali est inadmissible étant donné qu'en milieu fortement alcalin, il se produit une réaction secondaire:

$$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$$

il suffit d'abaisser la concentration en ions Pb^{++} par rapport à la concentration en ions Sn^{++} d'environ 10 fois pour que la réaction ait lieu en sens inverse. Au contraire, dans le cas de la réaction :

$$Cu^{++} + Sn = Cu + Sn^{++}$$

où la différence de potentiel est égale à 0,48 V, il faudrait diminuer la concentration en ions Cu^{++} d'environ 10^{17} fois ou plus pour obtenir un pareil changement de sens de la réaction.

De même, la réaction :

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

où la différence de potentiel est égale à 0,03 V, peut être facilement inversée en augmentant le pH de la solution. Mais aucune modification de pH n'est capable de changer ainsi le sens de la réaction :

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

où la différence de potentiel est de 0,59*.

Il s'ensuit qu'*il faut particulièrement tenir compte de la possibilité d'un changement de sens de la réaction quand les couples correspondants ont des potentiels d'oxydation normaux de valeurs voisines.*

§ 80. Constantes d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction

La possibilité d'inverser le sens des réactions d'oxydo-réduction est évidemment une conséquence de la réversibilité de ces réactions. Les réactions réversibles, comme on le sait, aboutissent à l'établissement d'un équilibre chimique. Il n'est pas difficile de calculer la constante d'équilibre en connaissant les potentiels d'oxydo-réduction normaux des deux couples oxydo-réducteurs.

Faisons ce calcul pour la réaction :

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \rightleftarrows Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

Etablissons d'abord les équations correspondant aux potentiels d'oxydation des couples Sn^{++++}/Sn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++} :

$$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = 0,15 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} \quad (1)$$

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0,77 + 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \quad (2)$$

---

* Il convient d'ailleurs de remarquer que l'impossibilité de changer le sens de cette réaction dépend également de ce qu'il est impossible de rendre cette solution alcaline : les ions Fe^{+++} seraient alors précipités sous forme de $Fe(OH)_3$.

D'après ces équations on voit qu'au fur et à mesure qu'augmentent les concentrations en ions Sn^{++++} et Fe^{++} et que diminuent celles en ions Fe^{+++} et Sn^{++} avec l'évolution de la réaction, le potentiel du premier couple, qui était d'abord le plus faible, doit augmenter progressivement et le potentiel du deuxième couple diminuer. En fin de compte, ces potentiels s'égalisent.

Comme on le sait, le transfert des électrons n'est possible qu'à condition qu'il existe une différence de potentiel; il doit cesser dès que cette différence disparaît. Par conséquent, pour :

$$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$$

il s'établira un équilibre. En mettant dans cette équation les valeurs de $E_{Sn^{++++}/Sn^{++}}$ et $E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$ provenant des équations (1) et (2), nous obtiendrons :

$$0,15 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = 0,77 + 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

d'où

$$\frac{0,058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0,77 - 0,15$$

Le deuxième membre de la partie de gauche peut être transformé :

$$0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0,058}{2} \cdot 2 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0,058}{2} \log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2}$$

Le coefficient $\frac{0,058}{2}$ peut être mis en évidence :

$$\frac{0,058}{2} \left(\log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - \log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2} \right) = 0,77 - 0,15$$

d'où

$$\log \frac{[Sn^{++++}] \cdot [Fe^{++}]^2}{[Sn^{++}] \cdot [Fe^{+++}]^2} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058}$$

Comme l'expression qui se trouve sous le logarithme est la constante d'équilibre de la réaction considérée, on a :

$$\log K = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,058} \approx 21$$

d'où $K \approx 10^{21}$.

Le résultat trouvé montre qu'en état d'équilibre, le produit des concentrations de Sn^{++++} et de Fe^{++} est de 10^{21} fois supérieur au produit des concentrations de Sn^{++} et Fe^{+++} qui n'ont pas été transformés.

Autrement dit, la valeur numérique élevée de la constante d'équilibre témoigne de ce que la réaction correspondante marche pratiquement jusqu'à la fin. Il est facile de confirmer l'exactitude de cette

conclusion en calculant les rapports des concentrations $[Fe^{++}]:[Fe^{+++}]$ et $[Sn^{++++}]:[Sn^{++}]$ en présence d'un équilibre au point équivalent. En effet, on voit d'après l'équation de la réaction:

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftarrows 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

qu'au point considéré les concentrations molaires $[Fe^{+++}]$ et $[Fe^{++}]$ doivent être, lors de l'équilibre, deux fois plus grandes que les concentrations de $[Sn^{++}]$ et $[Sn^{++++}]$:

$$[Fe^{+++}] = 2[Sn^{++}]$$

et

$$[Fe^{++}] = 2[Sn^{++++}]$$

En divisant la deuxième de ces équations par la première, nous obtiendrons:

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} \tag{3}$$

Mais nous avons trouvé ci-dessus que:

$$K = \frac{[Fe^{++}]^2 \cdot [Sn^{++++}]}{[Fe^{+++}]^2 \cdot [Sn^{++}]} = 10^{21}$$

D'où, compte tenu de l'équation (3), nous obtiendrons pour le point équivalent:

$$\frac{[Fe^{++}]^3}{[Fe^{+++}]^3} = \frac{[Sn^{++++}]^3}{[Sn^{++}]^3} = 10^{21}$$

et

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = \sqrt[3]{10^{21}} = 10^7$$

La valeur trouvée montre qu'en présence d'équilibre, au point équivalent, pour chaque ion Sn^{++} (ou Fe^{+++}) resté dans la solution, il y a 10 millions d'ions Sn^{++++} (ou Fe^{++}). Si, par exemple, il s'est formé au point équivalent 0,1 ion-g de Sn^{++++}, il subsiste dans la solution 10^{-8} ion-g de Sn^{++}. De même, s'il s'est formé 0,2 ion-g de Fe^{++}, il restera $2 \cdot 10^{-8}$ ion-g de Fe^{+++} non transformés. De cette manière, on obtient pour cette réaction, au point équivalent, une transformation pratiquement complète des corps considérés.

En généralisant le calcul de la constante d'équilibre K, mentionné ci-dessus, nous établirons pour n'importe quel phénomène d'oxydo-réduction réversible (à 20°) l'équation suivante:

$$\log K = \frac{(E_0' - E_0'')n}{0{,}058} \tag{4}$$

où E_0' et E_0'' sont les potentiels d'oxydo-réduction normaux des couples correspondant à l'oxydant (E_0') et au réducteur (E_0'') considérés;

n est le nombre d'électrons.

D'après la formule (4) on voit que la *constante d'équilibre sera d'autant plus grande que la différence des potentiels d'oxydo-réduction normaux des deux couples est plus élevée.*

Si cette différence est importante, la réaction se réalise pratiquement jusqu'au point final. Au contraire, au cas où la différence entre les potentiels est faible, la transformation chimique des corps considérés ne sera pas complète. Pour utiliser ce genre de réaction dans des buts d'analyse, il est indispensable de choisir les concentrations des corps ou des ions qui y participent de manière que la réaction soit la plus achevée possible.

Ainsi, la réaction qui est parfois utilisée pour le dosage volumétrique de l'arsenic (V)

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{---} + H_2O + I_2$$

est faite en milieu fortement acide et en présence d'un grand excès d'ions I^- étant donné que la différence de potentiel (0,03 V), qui correspond à cette réaction, est faible et que la constante d'équilibre est seulement de l'ordre de 10.

Conformément à la loi d'action de masse, ces deux faits favorisent l'évolution plus complète de la réaction dans le sens nécessaire. On a déjà indiqué ci-dessus que l'on peut obliger cette réaction à évoluer en sens contraire en ajoutant un excès de $NaHCO_3$, qui crée dans la solution un pH $\approx$ 8.

Comme pour cette valeur de pH, $E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}}$ ne constitue que +0,106 V, c'est-à-dire qu'il est considérablement inférieur à $E_{I_2/2I^-}$ (+0,54 V), dans ces conditions la réaction est pratiquement complète et permet de doser quantitativement l'arsenic-(III) en recourant au titrage de la solution étudiée par une solution d'iode.

L'équation

$$\log K = \frac{(E_0' - E_0'')n}{0,058}$$

confirme l'exactitude de la règle d'après laquelle les réactions d'oxydo-réduction (pour les concentrations correspondant à celles dont on se sert pour déterminer les potentiels normaux) se développent toujours dans le sens de la formation d'un oxydant et d'un réducteur moins forts que ceux que l'on avait au départ (voir p. 361).

En effet, si l'oxydant et le réducteur initiaux sont plus forts que ceux formés lors de la réaction, cela signifie que $E_0' - E_0'' > 0$. Dans ce cas, $\log K > 0$ et $K > 1$. Cela montre que le produit des concentrations des corps formés par suite de la réaction est lors de l'équilibre plus grand que le produit des concentrations des corps initiaux, c'est-à-dire que la réaction a lieu de gauche à droite ($\rightarrow$) et qu'elle sera pratiquement complète pour une différence des potentiels normaux

suffisamment grande. Au contraire, si $E_0' < E_0''$, c'est-à-dire si l'oxydant et le réducteur du début sont plus faibles que ceux que l'on obtiendra grâce à la réaction, alors log $E < 0$ et $K < 1$. Cela signifie que la réaction a tendance à évoluer en sens contraire (←) et qu'elle sera d'autant plus complète que la valeur absolue de la différence des potentiels d'oxydation normaux des deux couples sera plus importante.

§ 81. Courbes de titrage d'après la méthode d'oxydo-réduction

Lors du titrage oxydoréductimétrique, les concentrations des corps ou des ions qui participent à la réaction se modifient constamment. Le potentiel d'oxydation de la solution (E) doit par conséquent se modifier, de même que lors du titrage par la méthode de neutralisation le pH de la solution varie continuellement. Si l'on reporte sur un graphique les valeurs des potentiels d'oxydation, correspondant aux différents moments du titrage, on obtiendra des courbes de titrage analogues à celles qui peuvent être établies par la méthode de neutralisation.

A titre d'exemple, calculons et traçons la courbe de titrage d'un sel de fer-(II) par le permanganate en milieu acide. L'équation ionique de cette réaction est la suivante:

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

Etant donné que cette réaction est réversible, il y a tout le temps dans la solution lors du titrage des ions initiaux, ainsi que des ions nouvellement formés. Autrement dit, à n'importe quel moment du titrage la solution contient toujours deux couples oxydo-réducteurs: Fe^{+++}/Fe^{++} et MnO_4^-/Mn^{++}. Par conséquent, il existe deux équations pour le calcul des valeurs de E:

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \qquad (1)$$

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{++}]} \qquad (2)$$

Ces deux équations donneront évidemment des résultats identiques, et l'on peut se servir de l'une et de l'autre en choisissant la plus commode. Tant que le fer-(II) n'est pas entièrement titré, les concentrations en ions Fe^{+++} et Fe^{++} sont très faciles à calculer à n'importe quel moment du titrage. Les concentrations des ions MnO_4^- qui n'ont pas été transformés (à cause de la réversibilité de la réaction) sont beaucoup plus difficiles à déterminer. Pour cette raison, dans le cas considéré il est plus commode de se servir de l'équation (1). Au contraire, si on utilise un excès de permanganate, il est aisé de calculer les concentrations des ions MnO_4^- et Mn^{++} dans la solution et il est beau-

coup plus difficile d'établir la concentration des ions Fe^{++} qui n'ont pas été transformés. Pour cette raison, dans ce dernier cas il faut recourir à l'équation (2) en calculant la valeur de E.

Calculons le potentiel d'oxydation de la solution au moment où l'on a ajouté à 100 ml de solution de $FeSO_4$ 50 ml de solution de $KMnO_4$ de même normalité. Il est évident qu'au moment considéré il n'y a que 50 % des ions Fe^{++} contenus dans 100 ml de solution considérée qui sont passés à l'état d'ions Fe^{+++}. Pour cette raison, on peut écrire* :

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{50}{50} = 0{,}77 \text{ V}$$

Les points de la courbe de titrage qui correspondent à 0,1 ml de défaut et 0,1 ml d'excès de $KMnO_4$ présentent un intérêt particulier puisqu'ils déterminent la valeur du saut de potentiel auprès du point équivalent. Calculons le premier de ces points (début du saut). Étant donné qu'à ce moment on a versé 99,9 ml de $KMnO_4$, c'est-à-dire 0,1 ml de moins qu'il n'est nécessaire d'après l'équation de la réaction, il reste dans la solution 0,1 ml de Fe^{++} non oxydé; tout le reste de Fe^{++}, qui se trouvait dans le volume des 99,9 ml de solution initiale, a été titré (c'est-à-dire transformé en Fe^{+++}). Par conséquent, à ce moment

$$E = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{99{,}9}{0{,}1} = 0{,}944 \text{ V}$$

Trouvons maintenant la valeur de E à la fin du saut, c'est-à-dire lorsqu'on a consommé 100,1 ml de solution de permanganate; sur cette quantité 100 ml ont été utilisés pour la réaction avec les ions Fe^{++}, c'est-à-dire MnO_4^- a été réduit en Mn^{++}. La quantité de permanganate qui était contenue dans l'excès de solution (0,1 ml) ajouté est restée sous forme d'ions MnO_4^-. Par conséquent, le rapport $[MnO_4^-] : [Mn^{++}]$ est à ce moment-là égal à 0,1 : 100 et

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \log \frac{0{,}1 \cdot [H^+]^8}{100}$$

Si l'on admet que la concentration des ions H^+ dans la solution est égale à 1 ion-g/l nous obtiendrons :

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}058}{5} \log 10^{-3} = 1{,}475 \text{ V}$$

* Vu que le *rapport* des concentrations $[Fe^{+++}] : [Fe^{++}]$ fait partie de l'équation de Nernst, on peut le remplacer par le rapport égal des volumes des parties titrée et non titrée de la solution étudiée (dans le cas considéré le volume initial de la solution est égal à 100 ml, et ce rapport est égal à 50 : 50).

C'est pour la même raison que le fait de négliger la variation de volume, qui s'est produite dans la solution pendant le titrage, n'introduit ici aucune erreur dans les résultats des calculs.

Calculons enfin la valeur de E au point équivalent. Pour cela, égalisons les coefficients, dans les expressions (1) et (2) citées ci-dessus, des membres qui contiennent des logarithmes en multipliant l'équation (2) par 5. Après cela, additionnons les deux équations membre à membre*:

$$E = 0{,}77 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$5E = 5 \cdot 1{,}51 + 0{,}058 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

$$6E = 0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{+++}][MnO_4^-]}{[Fe^{++}] \cdot [Mn^{++}]} \qquad (3)$$

Etant donné qu'on introduit au point équivalent les ions MnO_4^- dans une quantité correspondant à l'équation de la réaction

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

lors de l'équilibre également pour chaque ion MnO_4^- subsistant dans la solution il y aura 5 ions Fe^{++}. Par conséquent, au point équivalent la concentration *molaire* des ions Fe^{++} est égale à 5 fois la concentration des ions MnO_4^-, c'est-à-dire:

$$[Fe^{++}] = 5[MnO_4^-]$$

Nous trouverons de même qu'au point équivalent

$$[Fe^{+++}] = 5[Mn^{++}]$$

Après avoir divisé la deuxième de ces équations par la première, nous obtiendrons:

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{[Mn^{++}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{et} \quad \frac{[Fe^{+++}] \cdot [MnO_4^-]}{[Fe^{++}] \cdot [Mn^{++}]} = 1$$

Or, compte tenu de ce que $\log 1 = 0$, nous obtenons d'après l'équation (3):

$$6E = 0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51$$

et

$$E = \frac{0{,}77 + 5 \cdot 1{,}51}{6} = 1{,}387 \text{ V}$$

En régle générale, si les potentiels normaux des couples correspondant à l'oxydant et au réducteur que l'on a pris sont égaux à E_0' et E_0'', et si les coefficients stœchiométriques auprès de ces potentiels

---

* On admet que la concentration en ions H^+ est égale à 1 *M*. La valeur de E représente dans les deux équations le potentiel d'oxydation de la solution considérée et possède, par conséquent, la même valeur.

Tableau 17

Variation de la valeur du potentiel d'oxydation lors du titrage de 100 ml de solution de $FeSO_4$ par une solution de permanganate de même normalité (pour $[H^+]=1$)

Nombre de ml de $KMnO_4$ ajoutés	Excès (en ml) de $FeSO_4$	Excès (en ml) de $KMnO_4$	$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$	$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$	Calculs	Potentiels d'oxydation E (en V)
50	50		$50:50=1$		$E=0,77+0,058 \log 1$	0,770
91	9		$91:9\approx 10$		$E=0,77+0,058 \log 10$	0,828
99	1		$99:1\approx 100$		$E=0,77+0,058 \log 100$	0,886
99,9	0,1		$99,9:0,1\approx \approx 1000$		$E=0,77+0,058 \log 1000$	0,994
100 (point équivalent)					$E=\frac{0,77+5\cdot 1,51}{5+1}$	1,387*
100,1		0,1		$0,1:100==0,001$	$E=1,51+\frac{0,058}{5}\log 0,001$	1,475
101,0		1,0		$1:100==0,01$	$E=1,51+\frac{0,058}{5}\log 0,01$	1,487
110,0		10		$10:100==0,1$	$E=1,51+\frac{0,058}{5}\log 0,1$	1,498
200,0		100		$100:100==1$	$E=1,51+\frac{0,058}{5}\log 1$	1,510

* Ainsi qu'on le voit d'après les chiffres cités, le point équivalent ne se trouve pas ici au milieu du saut comme c'était le cas des courbes de titrage par la méthode de neutralisation.

sont égaux à a et b, le potentiel d'oxydation de la solution au point équivalent est égal à*:

$$E=\frac{bE_0'+aE_0''}{a+b}$$

Au *Tableau 17*, on fournit un calcul de la courbe de titrage considérée; cette courbe est représentée sur la fig. 57.

* Si l'on représente la réaction qui se produit lors du titrage sous la forme d'une équation schématique $a\text{Ox.}_1+b\text{Réd.}_2 \rightleftarrows a\text{Réd.}_1+b\text{Ox.}_2$, le rapport des concentrations au point équivalent est égal à:

$$\frac{[\text{Réd.}_1]}{[\text{Ox.}_1]}=\frac{[\text{Ox.}_2]}{[\text{Réd.}_2]}=\sqrt[a+b]{K}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction (p. 369).

La fig. 57 montre que la courbe de titrage oxydoréductimétrique a dans l'ensemble la même allure que celles de la méthode de neutralisation. Plus exactement, au voisinage du point équivalent on observe également un saut brusque du potentiel. Au contraire, dans les autres points la courbe a une allure en pente douce, c'est-à-dire que la valeur de E varie très lentement, lors du titrage. L'existence d'un

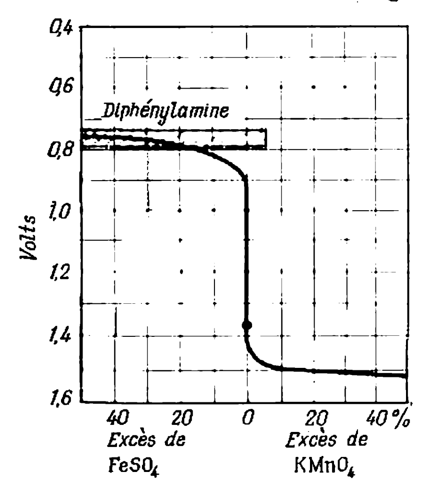


Fig. 57. Courbe de titrage d'une solution de $FeSO_4$ par le permanganate de potassium (pour $[H^+] = 1$)

saut sur la courbe de titrage peut être utilisée pour la fixation exacte du point équivalent à l'aide d'indicateurs spéciaux (pour plus de détails voir § 82).

La valeur du saut du potentiel dépend évidemment de la différence des potentiels d'oxydation normaux des deux couples : plus cette différence est élevée et plus le saut considéré est grand.

Cependant, les courbes de titrage oxydoréductimétrique ne dépendent pas habituellement de la dilution de la solution étant donné que dans l'équation de Nernst entre en jeu le rapport des concentrations des formes oxydée et réduite, qui ne change pas avec la dilution de la solution*.

Il convient toutefois de remarquer que tout ceci n'est exact que lorsque les coefficients stœchiométriques des formes oxydée et réduite de chacun des couples sont identiques. Dans le cas contraire les degrés avec lesquels se présentent les concentrations des ions, se trouvant au numérateur et au dénominateur de la fraction sous logarithme, seront différents. Par conséquent, cette fraction,

* C'est pourquoi, en employant la méthode oxydoréductimétrique, on peut se servir de solutions plus diluées que celles qui figurent dans la méthode de neutralisation.

tout comme le potentiel d'oxydation E de la solution, variera avec la dilution de celle-ci. En effet, dans ce cas le numérateur et le dénominateur de la fraction se trouvant sous logarithme doivent être élevés à des puissances différentes; pour cette raison, le changement de concentrations, lié à la dilution de la solution, aura des répercussions sur la valeur du potentiel. Ainsi, lors du dosage chromatométrique du fer-(II) l'équation de la réaction qui se déroule pendant le titrage est la suivante:

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ = 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

Le potentiel d'oxydation du couple $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$ est exprimé par la formule:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{--}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{+++}]^2}$$

Si l'on dilue de deux fois la solution, le rapport $[Cr_2O_7^{--}]:[Cr^{+++}]^2$ ne restera pas inchangé, il augmentera de deux fois. En outre, la diminution de la concentration en ions H^+ influera sensiblement sur le potentiel. Il faut tenir compte de l'influence de cette dernière circonstance également dans tous les autres cas où les ions H^+ entrent en réaction qui se produit au cours du titrage. L'indépendance de la courbe de titrage par rapport aux concentrations ne sera observée dans ce cas que si la valeur H^+ se maintient pratiquement constante.

Le fait que la courbe de titrage soit indépendante de la dilution donne de l'avantage au titrage oxydoréductimétrique comparativement à celui qui est opéré par la méthode de neutralisation.

Un autre mérite du titrage oxydoréductimétrique est que le domaine du saut sur la courbe de titrage oxydoréductimétrique peut être considérablement élargi si l'on fixe dans un complexe l'un des ions qui se forment au cours de la réaction; on profite parfois de cette circonstance dans la pratique (voir § 82).

Supposons, par exemple, qu'on introduit dans la solution des ions quelconques (PO_4^{---}, F^-, etc.), qui fixent les ions Fe^{+++} en un complexe suffisamment stable: $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$, etc.

Dans ce cas, les ordonnées de tous les points de la courbe de titrage, calculées d'après la formule

$$E = 0,77 + 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

diminueront, et le domaine du saut commencera pour une valeur de E plus faible que cela n'aurait été le cas si l'on n'avait pas introduit les ions considérés. Si, par exemple, par suite de la présence de ces ions, la concentration des ions Fe^{+++} dans la solution est abaissée de 10 000 fois, le saut de potentiel de la courbe de titrage commencera non pas pour $E = 0,944$ V, mais pour

$$E = 0,77 + 0,058 \log \frac{99,9}{0,1 \cdot 10^4} = 0,712 \text{ V}$$

Cependant, il se terminera comme auparavant avec $E = 1,475$ V. De cette manière, le domaine du saut de la courbe de titrage sera fortement étendu à la suite de la formation d'un complexe.

§ 82. Indicateurs utilisés par les méthodes d'oxydo-réduction

En passant à l'examen des indicateurs utilisés pour le titrage d'après la méthode d'oxydo-réduction, remarquons tout d'abord que dans certains cas il est possible de se passer de ces indicateurs si la coloration de la solution à titrer, qui a lieu par suite de la réaction, est suffisamment rapide.

Ce genre de *titrage sans indicateur* est possible, par exemple, dans le cas d'oxydation de différents réducteurs par le permanganate en milieu acide. Comme on le sait, la couleur violet framboise de l'ion MnO_4^- disparaît à la suite de sa réduction en ion Mn^{++} presque incolore. Quand tout le réducteur sera titré, une seule goutte supplémentaire de permanganate rendra toute la solution nettement rose.

On peut de même titrer sans indicateur les réducteurs à l'aide d'une solution d'iode étant donné que la couleur brun sombre qui est propre à l'iode disparaîtra par suite de la réduction de I_2 en ions I^-. Toutefois, la coloration des solutions de I_2 n'étant pas très intense, il est plus commode dans ce cas de titrer avec un indicateur : une solution d'amidon, qui donne une coloration bleu intense avec des quantités même très faibles d'iode libre.

L'utilisation de l'amidon est basée sur sa propriété de former avec l'iode un composé d'adsorption de couleur bleue; cette application n'est pas liée aux propriétés oxydantes de I_2.

Il existe cependant des indicateurs chez lesquels le changement de coloration ne dépend pas des propriétés spécifiques de l'oxydant ou du réducteur qui entrent en interaction lors du titrage, mais correspond à l'obtention d'un potentiel d'oxydation déterminé dans la solution à titrer. Ces indicateurs s'appellent indicateurs d'oxydo-réduction ou indicateurs rédox*.

La diphénylamine $NH(C_6H_5)_2$, utilisée le plus souvent en tant que réactif de l'ion NO_3^- et connue d'après l'analyse qualitative, appartient par exemple aux indicateurs d'oxydo-réduction. L'ion NO_3^- oxyde la diphénylamine (dont les solutions sont incolores) en la transformant en un autre composé (la diphénylbenzidine-violette**) qui est coloré en bleu-violet.

L'oxydation de la diphénylamine est également provoquée par beaucoup d'autres oxydants qui ont un potentiel d'oxydation suffisamment élevé, par exemple $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, KNO_2, etc. Par consé-

---

* La dénomination d'*indicateur rédox* provient des syllabes initiales des mots latins *reductio*, réduction et *oxydatio*, oxydation.

** Sa formule développée est la suivante:

$$C_6H_5-N=C_6H_4=C_6H_4=N-C_6H_5$$

quent, la diphénylamine est en réalité un réactif qui indique un potentiel d'oxydation déterminé, de la même façon que les indicateurs de la méthode de neutralisation sont des réactifs qui signalent un pH déterminé.

D'après ce qui vient d'être dit, il apparaît clairement que les *indicateurs d'oxydo-réduction sont des corps capables de s'oxyder ou de se réduire de manière réversible, leurs formes oxydée et réduite ayant une coloration différente.*

Si l'on désigne ces formes schématiquement par $\text{Ind}_{\text{ox.}}$ et $\text{Ind}_{\text{réd.}}$, on peut représenter leur transformation réciproque à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Ind}_{\text{ox.}} + ne \rightleftarrows \text{Ind}_{\text{réd.}}$$

Il est évident que le système constitué par $\text{Ind}_{\text{ox.}}$ et $\text{Ind}_{\text{réd.}}$ représente un couple d'oxydo-réduction. En lui appliquant l'équation de Nernst, nous obtiendrons:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{ox.}}]}{[\text{Ind}_{\text{réd.}}]} \qquad (1)$$

Dans ce cas, E_0 est le potentiel d'oxydation normal du couple considéré, c'est-à-dire le potentiel correspondant au cas où

$$[\text{Ind}_{\text{ox.}}] = [\text{Ind}_{\text{réd.}}]$$

Si l'on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution de tel ou tel indicateur d'oxydo-réduction à une solution d'un réducteur (ou d'un oxydant), il s'établira un rapport entre les concentrations des formes oxydée et réduite de l'indicateur, conforme au potentiel d'oxydation de la solution. Dans ce cas la solution acquerra une coloration correspondant au rapport considéré. Si l'on titre cette solution par un oxydant (ou par un réducteur) quelconque, la valeur du potentiel d'oxydation E changera. Le rapport $\frac{[\text{Ind}_{\text{ox.}}]}{[\text{Ind}_{\text{réd.}}]}$ variera également de manière correspondante. Toutefois, tout comme pour les indicateurs de la méthode de neutralisation, notre œil ne peut déceler toute modification de ce rapport à travers un changement de coloration. Si l'on admet que l'œil cesse de remarquer la présence de l'une des formes différemment colorées de l'indicateur au moment où sa concentration devient 10 fois plus faible que la concentration de l'autre forme, nous obtiendrons les limites suivantes de la valeur de E dans la zone de virage de l'indicateur d'oxydo-réduction:

$$E_1 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{1}{10} = E_0 - \frac{0{,}058}{n} \quad (\text{coloration de Ind}_{\text{réd.}})$$

$$E_2 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{10}{1} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \quad (\text{coloration de Ind}_{\text{ox.}})$$

Par conséquent*

$$\text{zone de virage} = E_0 \pm \frac{0{,}058}{n} \qquad (2)$$

Dans le cas de la diphénylamine, pour laquelle $E_0 = +0{,}76$ V et $n = 2$, la zone de virage se trouve comprise entre les limites suivantes:

$$\text{depuis } E_1 = 0{,}76 - \frac{0{,}058}{2} \approx 0{,}73 \text{ V}$$

$$\text{jusqu'à } E_2 = 0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \approx 0{,}79 \text{ V}$$

Pour les potentiels inférieurs à 0,73 V, c'est la forme réduite de l'indicateur (diphénylamine) qui prédomine, c'est pourquoi la solution reste incolore. Pour $E = 0{,}79$ V et plus, c'est la forme oxydée qui prédomine (diphénylbenzidine-violette), et la solution est d'un bleu-violet intense. Mais dans les limites comprises entre 0,73 V et 0,79 V, on observe une modification progressive de la teinte de la solution de l'incolore au bleu-violet.

Pour que la teinte de l'indicateur d'oxydo-réduction vire brusquement lors du titrage et pour que l'erreur d'indicateur de titrage soit négligeable, il est indispensable que la zone de virage de l'indicateur se trouve comprise dans les limites du saut des potentiels sur la courbe de titrage.

Ainsi, par exemple, lors du titrage du fer-(II) par le permanganate (le domaine du saut s'étend de $E = 0{,}944$ V à $E = 1{,}475$ V), la diphénylamine ne conviendrait évidemment pas. En effet, comme on le voit d'après le *Tableau 17* (p. 374), le changement de teinte de la diphénylamine serait déjà observé au moment où l'on n'a titré qu'environ 50 % de Fe^{++}, et ce changement de coloration se produirait très lentement étant donné que dans ce secteur la courbe de titrage est presque horizontale.

Toutefois, on a indiqué ci-dessus (p. 376) que lorsqu'on fixe les ions Fe^{+++} dans un complexe en ajoutant des ions PO_4^{---} ou F^-, on peut diminuer fortement le potentiel du début du saut. En présence d'ions de cette sorte la zone de virage de la diphénylamine passerait dans le domaine du saut; elle serait alors un indicateur tout à fait convenable.

Comme on le sait, lors du titrage par le permanganate on n'est pas obligé d'utiliser un indicateur quelconque, mais lors du titrage des sels de fer-(II) par le dichromate (ce titrage ayant une grande im-

* La formule (2) est évidemment analogue à celle-ci:

$$\text{zone de virage du pH} = \text{pK} \pm 1$$

pour les indicateurs de la méthode de neutralisation (p. 279).

portance pratique) d'après l'équation

$$6Fe^{++} + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ = 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

un indicateur est indispensable. C'est précisément lors de ce titrage que l'on a employé (en 1924) le premier des indicateurs d'oxydo-réduction connus: la diphénylamine.

Etant donné que le saut de la courbe de titrage s'étend ici de $E = 0{,}944$ V à $E = 1{,}302$ V, tout ce qui a été dit ci-dessus sur le titrage de Fe^{++} par le permanganate est entièrement applicable ici. Pour que le changement de coloration de l'indicateur soit brusque et que l'erreur d'indicateur de titrage soit négligeable, on procède au titrage en présence de H_3PO_4 qui fixe l'ion Fe^{+++} en un complexe stable $[Fe(PO_4)_2]^{---}$.

Tableau 18

Indicateurs d'oxydo-réduction

Indicateurs	Coloration		E_0 pour $[H^+] = 1$ (V)
	$Ind_{ox.}$	$Ind_{réd.}$	
Rouge neutre	Rouge	Incolore	+0,24
Bleu de méthylène	Bleu ciel verdâtre	Incolore	+0,53
Diphénylamine	Bleu-violet	Incolore	+0,76
Acide diphénylamine-azosulfonique	Rouge-violet	Incolore	+0,85
Erioglycine A	Rouge	Verte	+1,00
Acide phénylanthranilique	Rouge-violet	Incolore	+1,08
o-phénanthroline—Fe^{++} complexe*	Bleu ciel pâle	Rouge	+1,14**
Acide *o,o'*-diphénylamine-dicarboxylique	Bleu-violet	Incolore	+1,26

* La *o*-phénanthroline est souvent désignée par phen (*N. d. R.*).
** Changement de coloration notable pour +1,20 V.

Il existe toutefois des indicateurs d'oxydo-réduction avec une plus grande valeur de E_0. On peut citer parmi eux, par exemple, l'acide phénylanthranilique*, proposé par V. Syrokomski, V. Stépine, A. Kirsanov et V. Tcherkassov, et pour lequel $E_0 = +1{,}08$ V. Avec cet indicateur, on peut titrer (en milieu fortement acide) un sel de fer-(II) par le dichromate, et ceci sans addition de H_3PO_4.

A l'heure actuelle, on connaît un assez grand nombre d'indicateurs d'oxydo-réduction ayant des valeurs différentes de E_0.

* On appelle ainsi l'acide *o*-diphénylamine-carboxylique.

La création d'indicateurs nouveaux présente un intérêt considérable pour l'analyse volumétrique parce qu'elle permet d'étendre le domaine d'application des méthodes oxydimétriques.

Certains indicateurs d'oxydo-réduction sont cités dans le *Tableau 18.*

En plus d'un grand avantage, c'est-à-dire de la possibilité d'utiliser les indicateurs d'oxydo-réduction pour les différentes méthodes oxydimétriques, ces indicateurs n'en présentent pas moins des inconvénients considérables. Ainsi, la valeur du potentiel en présence de laquelle on peut observer le passage d'un indicateur d'une forme à l'autre varie le plus souvent en fonction du pH de la solution. Dans certains cas, le changement de coloration se produit assez lentement, ou bien il se forme des composés intermédiaires. Pour cette raison, on préfère jusqu'à maintenant procéder au titrage par le permanganate sans utiliser les indicateurs; de même, on recourt comme auparavant au titrage iodométrique en se servant de l'amidon.

On a déjà indiqué au § 81 que lors du titrage par la méthode d'oxydo-réduction, le potentiel d'oxydation de la solution accuse un saut plus ou moins brusque près du point équivalent. Pour cette raison, si l'on immerge dans la solution à titrer une électrode en platine et si l'on connecte la demi-pile ainsi obtenue à une demi-pile étalon dont le potentiel est exactement connu (par exemple à une électrode normale à hydrogène ou, ce qui est encore plus commode, à une électrode au calomel*), on obtiendra alors un élément galvanique dont la force électromotrice change par un saut brusque près du point équivalent. Par conséquent, si lors du titrage on mesure périodiquement la f.é.m. considérée à l'aide d'un potentiomètre, on peut facilement déterminer l'obtention du point équivalent d'après l'apparition d'un saut brusque de la f.é.m. C'est sur ce principe qu'est basé le *titrage potentiométrique* des oxydants et des réducteurs.

Le titrage potentiométrique peut également être utilisé pour la méthode de neutralisation. Dans ce but, par exemple, on transforme la solution à titrer en une demi-pile à hydrogène** et, après l'avoir connectée à une demi-pile étalon, on mesure pendant le titrage la f.é.m. de l'élément galvanique ainsi obtenu. Etant donné que cette f.é.m. dépend dans ce cas de la concentration des ions H^+ dans la solution à titrer et que la concentration considérée varie lors du titrage par un saut brusque au point équivalent, il sera facile de déterminer l'obtention de ce point.

Au même titre que la méthode conductimétrique évoquée ci-dessus (p. 220), la méthode potentiométrique de titrage qui étend fortement le domaine de l'utilisation de l'analyse volumétrique, a une grande importance pratique.

* Une électrode au calomel est composée de mercure métallique qui se trouve en contact avec une solution de KCl saturée par rapport au calomel, c'est-à-dire par rapport à Hg_2Cl_2. Cette électrode est un couple $Hg_2^{++}/2Hg$ dont le potentiel est déterminé par la concentration des ions Hg_2^{++} dans la solution. Or, cette concentration, conformément à la règle du produit de solubilité, dépend de la concentration des ions Cl^-, c'est-à-dire de la concentration de KCl dans la solution. Si cette concentration est égale à 1 N, $E_{cal} = 0{,}2816$ V (à 25°).

** Cela est obtenu de la même manière que lors de la construction d'une électrode normale à hydrogène (p. 358); seulement, dans ce cas, c'est la solution à titrer qui sert d'électrolyte à la place de la solution de H_2SO_4.

§ 83. Vitesse des réactions d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction ont une série de particularités qui rendent difficile leur utilisation dans l'analyse volumétrique.

On peut, par exemple, citer parmi ces particularités la réversibilité. C'est pourquoi, dans certains cas, on est obligé de déplacer l'équilibre dans le sens voulu. Une autre particularité est la vitesse insuffisante de beaucoup de réactions d'oxydo-réduction. Comme on le sait, les réactions lentes ne conviennent pas au titrage; dans ce cas il prendrait beaucoup de temps et, au surplus, ne serait pas réalisé avec suffisamment de précision. Pour cette raison, quand on désire employer ces réactions dans l'analyse volumétrique, il est indispensable de les accélérer.

L'accélération des réactions qui se déroulent lentement peut être obtenue par des procédés divers et tout d'abord par une augmentation de température de la solution. L'influence de la température sur la vitesse des réactions est très grande.

En règle générale, *à chaque augmentation de température de 10°, la vitesse de la réaction augmente de 2-3 fois.* De cette manière, à une augmentation de température en progression arithmétique correspond une augmentation de la vitesse des réactions en progression géométrique.

Aussi est-il courant qu'une réaction qui ne se déroule pratiquement pas à la température ambiante, se réalise avec une vitesse suffisante à une température plus élevée. On peut citer à titre d'exemple intéressant au point de vue analytique la réaction suivante

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

qui se produit au cours du titrage de l'acide oxalique par le permanganate, s'effectuant à une température de 70-80°.

Toutefois, on ne peut toujours recourir au chauffage de la solution, car cela peut provoquer soit la volatilisation de l'un des corps réagissants (par exemple, volatilisation de I_2 lors des dosages iodométriques), soit son oxydation par l'oxygène de l'air (oxydation de Fe^{++} pendant le titrage d'une solution de $FeSO_4$ par le permanganate).

Dans de tels cas, on recourt à d'autres procédés d'augmentation de la vitesse des réactions, par exemple à l'accroissement des concentrations des corps réagissants. Ainsi, la réaction suivante qui se déroule lentement

$$6KI + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

peut être accélérée par une augmentation de la concentration des ions H^+ ou I^- dans la solution.

Comme on le sait, conformément à la loi d'action de masse, la vitesse des réactions chimiques dans un milieu homogène est directement proportionnelle au produit des concentrations des corps réagissants,

ces concentrations devant être prises à des degrés égaux aux coefficients stœchiométriques correspondants. Ainsi, par exemple, la vitesse (v) de la réaction

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

doit être égale, d'après la loi d'action de masse, à

$$v = K[I^-]^2 \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2$$

où K est la constante de vitesse de la réaction.

Si les concentrations des trois corps sont rendues identiques et égales à C, nous obtiendrons:

$$v = KC^5$$

L'expérience montre toutefois qu'en réalité la vitesse de cette réaction est proportionnelle non pas à la cinquième puissance de la concentration, mais au carré de celle-ci, c'est-à-dire $v = KC^2$. On observe des exceptions semblables à la loi d'action de masse dans beaucoup d'autres réactions d'oxydo-réduction.

La cause de ces exceptions réside dans la complexité de ces réactions. En effet, au cours de celles-ci, il se produit très souvent non seulement un transfert d'électrons, mais également une modification de la composition des ions réagissants, due à ce transfert. Cette modification de la composition peut être observée, par exemple, lors de la réduction des anions MnO_4^- et $Cr_2O_7^{--}$ en cations Mn^{++} et Cr^{+++}. Des réactions aussi complexes ont lieu toujours au bout d'une série de stades intermédiaires; ceci fait que les équations de ces réactions ne reflètent pas l'évolution réelle du phénomène et ne sont que la somme des réactions intermédiaires. Or, la vitesse de tout le phénomène dépend précisément des vitesses de l'évolution de ses différents stades intermédiaires et, pour cette raison, on ne peut la déterminer à l'avance sur la base d'une pareille équation de réaction.

On voit clairement en partant des considérations suivantes que de nombreux phénomènes d'oxydo-réduction doivent vraiment passer par une série de stades intermédiaires. Les réactions chimiques dans les solutions se produisent au moment du choc des ions (ou des molécules) correspondants. La probabilité des chocs, toutes les autres conditions étant égales, dépend du nombre des particules qui entrent en réaction considérée. Ainsi, la probabilité des chocs au cours des réactions dites « dimoléculaires », qui ont lieu entre deux ions, par exemple

$$Ce^{++++} + Fe^{++} = Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

doit être beaucoup plus grande que dans le cas de réactions « trimoléculaires », semblables aux réactions suivantes:

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

$$2Fe^{++} + I_2 = 2Fe^{+++} + 2I^-$$

au cours desquelles trois particules doivent se heurter simultanément en un point de l'espace; de plus, ces particules doivent être dans des rapports conformes à ceux qu'exige l'équation de la réaction. En ce qui concerne les réactions quadri, penta, etc.,-moléculaires, leur probabilité est tellement faible que pratiquement ce genre de réactions ne peut se produire. Toutes ces réactions doivent inévitablement passer par des stades intermédiaires quelconques dont chacun est une réaction di- ou trimoléculaire.

On ne sait pas le plus souvent quels sont exactement ces stades intermédiaires. Toutefois, dans certains cas, on réussit à les déceler et, par là même, on parvient à suivre l'évolution réelle du phénomène. Ainsi, par exemple, la réaction

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O \quad \text{(a)}$$

est, à en juger d'après l'équation totale, une réaction pentamoléculaire. On a déterminé expérimentalement qu'au cours de l'un de ses stades intermédiaires il se forme un anion d'acide hypoïodeux IO^- d'après l'équation

$$I^- + H_2O_2 = IO^- + H_2O \quad \text{(b)}$$

Ensuite, les ions IO^- qui se sont formés se réunissent aux ions H^+

$$IO^- + H^+ \rightleftarrows HIO \quad \text{(c)}$$

et, en fin de compte, HIO qui est un oxydant énergique oxyde les ions I^- suivant l'équation:

$$HIO + I^- + H^+ \rightleftarrows I_2 + H_2O \quad \text{(d)}$$

En ajoutant membre à membre les équations (b), (c) et (d), nous obtenons l'équation totale de la réaction (a).

Il est évident que la *vitesse de ce genre de réaction complexe est déterminée par la vitesse de la plus lente des réactions intermédiaires qui se déroulent*. Le stade intermédiaire le plus lent du phénomène d'oxydo-réduction considéré est la réaction (b). Vu que cette réaction est dimoléculaire, la vitesse de tout le phénomène doit être proportionnelle au carré de la concentration, et c'est bien ce qu'on obtient expérimentalement.

Par conséquent, les exceptions à la loi d'action de masse, observées par rapport aux vitesses des réactions d'oxydo-réduction, ne sont qu'apparentes et s'expliquent par l'existence de stades intermédiaires des phénomènes d'oxydo-réduction, stades qui en général ne sont pas exactement connus.

En plus de l'élévation de température et de l'accroissement de concentration des corps réagissants, l'introduction dans la solution de tel ou tel catalyseur peut influer sur la vitesse de réaction.

Les catalyseurs sont des corps qui, sans être consommés au cours de la réaction, en modifient la vitesse. Outre les catalyseurs positifs qui accélèrent une réaction, on connaît également des catalyseurs négatifs qui la ralentissent*.

Le fait que le catalyseur ne soit pas consommé au cours de la réaction ne signifie toutefois pas qu'il n'y participe pas.

L'action des catalyseurs pendant les réactions qui se déroulent en milieu homogène est liée à l'existence de stades intermédiaires du phénomène auxquels participe le catalyseur. Toutefois, ce dernier se régénère complètement lors des stades ultérieurs de la réaction, et c'est pour cela qu'il n'est pas consommé au cours de celle-ci. Dans les cas où les stades intermédiaires considérés se réalisent en présence de catalyseur plus rapidement que cela n'avait lieu en son absence, la réaction est accélérée.

Un exemple bien étudié de catalyse homogène est la réaction d'oxydation du thiosulfate par l'eau oxygénée:

$$H_2O_2 + 2S_2O_3^{--} + 2H^+ \rightleftarrows S_4O_6^{--} + 2H_2O$$

Les ions I^- accélèrent cette réaction de manière catalytique. Leur action peut être observée dans les équations des différents stades du phénomène:

$$H_2O_2 + I^- \longrightarrow IO^- + H_2O \text{ (possédant une vitesse mesurable)} \qquad (e)$$

$$IO^- + H^+ \rightleftarrows HIO \text{ (extrêmement rapide)} \qquad (f)$$

$$HIO + I^- + H^+ \rightleftarrows I_2 + H_2O \text{ (extrêmement rapide)} \qquad (g)$$

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \text{ (extrêmement rapide)} \qquad (h)$$

$$I_3^- + 2S_2O_3^{--} \longrightarrow S_4O_6^{--} + 3I^- \text{ (extrêmement rapide)} \qquad (i)$$

En additionnant membre à membre les cinq équations, nous obtiendrons (par réduction) l'équation totale de la réaction, indiquée ci-dessus. Le catalyseur, c'est-à-dire les ions I^-, n'y entre pas étant donné que les trois ions I^-, utilisés aux stades (e), (g) et (h), sont à nouveau régénérés au stade (i) et de cette manière ne sont pas consommés.

Le stade le plus lent de la réaction considérée est le phénomène d'oxydation des ions I^- par l'eau oxygénée (e). Toutefois, ce stade se produit quand même plus rapidement que celui (demeuré inconnu) qui détermine la vitesse de la réaction en absence des ions I^-.

Un autre exemple analytique important de catalyse homogène, étudié par N. Chilov, est la réaction d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

---

* Ces catalyseurs s'appellent en général *inhibiteurs.*

qui est catalytiquement accélérée par addition de $MnSO_4$. Le rôle de $MnSO_4$ consiste apparemment en ce qui va suivre.

$MnSO_4$ ajouté est tout d'abord oxydé par le permanganate d'après l'équation:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

Ensuite, le dioxyde de manganèse qui s'est formé oxyde immédiatement $H_2C_2O_4$ en se réduisant en sel de manganèse-(III):

$$2MnO_2 + H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2CO_2 \quad (2)$$

Et enfin, $Mn_2(SO_4)_3$, en réagissant avec $H_2C_2O_4$, est réduit en composé initial $MnSO_4$:

$$H_2C_2O_4 + Mn_2(SO_4)_3 = 2MnSO_4 + 2CO_2 + H_2SO_4 \quad (3)$$

Si l'on multiplie tous les membres de l'équation (1) par deux et tous les membres des équations (2) et (3) par cinq, puis si l'on additionne les trois équations membre à membre, on obtiendra par réduction l'équation totale de la réaction, citée ci-dessus. Cela montre que $MnSO_4$ ajouté à la solution est entièrement régénéré et n'est pas consommé au cours de la réaction. Toutefois, sa présence accélère fortement la réaction étant donné que les réactions intermédiaires mentionnées se réalisent (à chaud) très rapidement*. L'action catalytique des ions Mn^{++} peut être représentée par le schéma suivant:

$$\begin{array}{ccc} Mn^{++} & \xrightarrow{MnO_4^-} & MnO_2 \\ \uparrow{\scriptstyle H_2C_2O_4} & & \downarrow{\scriptstyle H_2C_2O_4} \\ & Mn^{+++} & \end{array}$$

Il convient de faire attention à ce que l'un des produits de la réaction examinée est un sel de manganèse-(II) qui accélère catalytiquement l'évolution de celle-ci. De telles réactions s'appellent *autocatalytiques*. Si l'on n'ajoute pas d'avance $MnSO_4$ à la solution, les premières gouttes de permanganate versées lors du titrage d'une solution de $H_2C_2O_4$ acidulée et chaude se décoloreront lentement. Toutefois, il suffit qu'il se forme une petite quantité d'ions Mn^{++} pour que la décoloration ultérieure de $KMnO_4$ commence à se produire instantanément.

Alors que la direction de la réaction et son intégralité dépendent du signe et de la valeur de la différence de potentiels des deux couples, la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction ne relève pas de la différence de potentiel.

---

* Si l'on tient compte de la faible probabilité des réactions qui exigent le choc simultané de plus de trois particules (p. 384), il faut estimer que les stades du phénomène cités ci-dessus se divisent à leur tour en stades intermédiaires; toutefois, on ne sait pas ce que sont ces stades.

Ainsi, par exemple, la réaction d'oxydation de l'hydrogène gazeux par l'oxygène, à laquelle correspond une très grande différence des potentiels d'oxydation normaux (1,23 V), a lieu avec une vitesse incommensurablement faible à la température ordinaire (c'est à cette température que se rapportent les valeurs correspondantes de E_0). Au contraire, l'oxydation des ions Fe^{+++} par l'oxygène de l'air s'effectue beaucoup plus rapidement malgré la différence de potentiel (0,46 V) considérablement plus faible.

Quand on se sert du tableau des potentiels d'oxydation, il est indispensable de tenir compte de cette circonstance: toute réaction d'oxydo-réduction, dont l'évolution est possible sur la base des valeurs des potentiels d'oxydation des couples correspondants, n'est pas toujours pratiquement réalisable à cause de sa vitesse insuffisante.

§ 84. Réactions secondaires lors du titrage par la méthode d'oxydo-réduction

L'une des complications qui rendent difficile l'utilisation des phénomènes d'oxydo-réduction dans l'analyse volumétrique est l'apparition de réactions secondaires (se réalisant en même temps que la réaction nécessaire) qui provoquent la consommation d'une quantité inconnue de la solution étalon. Donc, il est impossible de procéder au dosage si l'on ne prend pas des mesures quelconques qui empêchent l'apparition de réactions secondaires.

Examinons le dosage manganimétrique du fer-(II) en tant qu'un des exemples les plus importants qui illustrent ce qui vient d'être dit; ce dosage est basé sur la réaction:

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

Comme on le voit d'après l'équation citée, la réaction se produit avec une consommation d'ions H^+ et elle doit être faite en milieu acide. Toutefois, il n'est pas indifférent de savoir par quel acide on introduit les ions H^+. L'expérience montre que lors du titrage en milieu d'acide sulfurique, la consommation de permanganate correspond strictement à la teneur en Fe^{++} et l'on obtient alors un résultat exact. Au contraire, si l'on titre en présence de HCl ou de chlorures, on observe une consommation excessive de $KMnO_4$, ce qui indique que ce sel est dépensé dans une réaction secondaire. Si l'on tient compte de ce que la solution à titrer sent le chlore, il devient clair que cette réaction est la suivante:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Cl_2 \qquad (1)$$

Evidemment, le chlore libre formé au cours de cette réaction doit à son tour oxyder les ions Fe^{++} d'après l'équation:

$$2Fe^{++} + Cl_2 = 2Fe^{+++} + 2Cl^-$$

Si tout le chlore restait dans la solution, la quantité de fer qu'il oxyde serait strictement équivalente à la quantité de permanganate consommé pour former Cl_2 d'après la réaction (1). Cependant, en réalité, une partie du chlore a le temps de se volatiliser, ce qui est la cause d'une consommation excessive de $KMnO_4$ lors du titrage.

Il est intéressant de noter qu'à en juger d'après les valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples MnO_4^-/Mn^{++} ($E_0 = +1{,}51$ V) et $Cl_2/2Cl^-$ ($E_0 = +1{,}36$ V), l'oxydation des ions Cl^- par le permanganate est possible; mais, en réalité, avec les concentrations auxquelles on a affaire pendant le titrage, en absence d'ions Fe^{++}, cette réaction ne se produit pratiquement pas. Ainsi, par exemple, les acides arsénieux et oxalique peuvent être titrés avec succès par le permanganate dans un milieu d'acide chlorhydrique*. Par conséquent, la réaction d'oxydation de Fe^{++} par le permanganate « induit » en quelque sorte une réaction d'oxydation des ions Cl^- en Cl_2, qui se déroule simultanément.

On connaît beaucoup de réactions d'oxydo-réduction ainsi *induites* ou *conjuguées à une réaction principale*. N. Chilov (1905) en a fait une étude détaillée.

La cause de l'apparition de réactions conjuguées à celles d'oxydo-réduction est l'existence de stades intermédiaires dans le phénomène d'oxydo-réduction. Par exemple, on a indiqué ci-dessus que la réaction s'opérant entre les ions I^- et l'eau oxygénée passe par une série de stades intermédiaires: tout d'abord se forment des ions IO^- et un acide hypoïodeux HIO libre qui constituent un plus haut degré d'oxydation de l'iode (valence +1) que le produit final de la réaction I_2 (valence 0).

Le produit intermédiaire de la réaction (HIO) que l'on obtient alors est un oxydant très fort; au fur et à mesure de sa formation, il oxyde immédiatement les ions I^- en ions I_2 d'après l'équation:

$$HIO + I^- + H^+ = I_2 + H_2O$$

D'après la théorie proposée par un chimiste russe connu, A. Bach, une formation analogue de composés intermédiaires plus oxydés, qui jouissent d'une activité oxydante accrue, est observée au cours de beaucoup d'autres phénomènes d'oxydo-réduction. La formation de ces composés, appelés par convention « *oxydes primaires* », est la cause des réactions conjuguées aux réactions d'oxydo-réduction.

Par exemple, dans le cas examiné, on a des raisons de penser que les ions Fe^{++} sont oxydés par les ions MnO_4^- tout d'abord en Fe^{+V}, ce qu'on peut représenter schématiquement de la manière suivante:

$$Fe^{++} \xrightarrow{MnO_4^-} Fe^{+V} \text{ (oxyde primaire)}$$

---

* Dans le cas de $H_2C_2O_4$, il est indispensable de procéder au titrage en chauffant la solution jusqu'à $\sim 70°$.

Ensuite, l'oxyde primaire formé qui est un oxydant très fort oxyde Fe^{++} en Fe^{+++} d'après l'équation:

$$2Fe^{++} + Fe^{+V} = 3Fe^{+++}$$

Si, toutefois, il y a dans la solution des ions Cl^-, l'oxyde primaire réalise ce que n'est pas susceptible de faire le permanganate dans les conditions données, c'est-à-dire qu'il oxyde une partie des ions Cl^- en Cl_2:

$$Fe^{+V} + 2Cl^- = Fe^{+++} + Cl_2 \text{ (réaction conjuguée)}$$

C'est précisément à cause de cela qu'on observe la formation de Cl_2 lors du titrage de Fe^{++} par le permanganate.

L'expérience montre que les ions Cl^- peuvent être protégés contre leur oxydation conjuguée en Cl_2, si l'on procède au titrage en présence d'un sel de manganèse-(II), par exemple de $MnSO_4$. Le rôle des ions Mn^{++} consiste visiblement en ce qu'ils sont plus facilement oxydés par l'oxyde primaire que les ions Cl^-. Pour cette raison, il se produit en leur présence, au lieu de la réaction conjuguée indiquée ci-dessus, la réaction suivante:

$$Fe^{+V} + Mn^{++} = Fe^{+++} + Mn^{+IV}$$

L'évolution de cette réaction n'entraîne aucune erreur d'analyse, étant donné que, contrairement à Cl_2, Mn^{+IV} qui se forme lors de cette réaction reste dans la solution et oxyde immédiatement une quantité équivalente de Fe^{++}

$$2Fe^{++} + Mn^{+IV} = 2Fe^{+++} + Mn^{++}$$

De cette manière, en présence d'un sel de manganèse-(II) il est également possible de titrer le fer-(II) par le permanganate en milieu d'acide chlorhydrique. Cela a une grande importance pratique pour l'analyse de minerais de fer et de corps semblables vu qu'on les dissout généralement dans de l'acide chlorhydrique.

A titre de conclusion, portons notre attention sur la circonstance suivante: lors de l'étude de la méthode de neutralisation, on a affaire à des groupes entiers de composés, par exemple à des acides forts et faibles, à des bases fortes et faibles. Dans ce cas, il est tout à fait indifférent de savoir par quel acide fort (HCl, H_2SO_4 ou HNO_3) il faut titrer une solution de base donnée. De même, les solutions de bases fortes, $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, peuvent être avec succès remplacées l'une par l'autre.

Dans la méthode d'oxydo-réduction, il n'est déjà plus possible de remplacer aussi simplement un oxydant ou un réducteur par un autre. Chacun d'entre eux a ses particularités spécifiques qui doivent être étudiées. Pour cette raison, la méthode d'oxydo-réduction doit être divisée en fonction des corps qui sont utilisés à titre de solutions

étalons fondamentales. Ce sont les quatre divisions suivantes qui ont la plus grande importance: manganimétrie, chromatométrie, iodométrie et bromatométrie. Elles sont examinées plus en détail aux paragraphes suivants.

EXERCICES
(§§ 78-84)

1. En quoi les réactions d'oxydo-réduction diffèrent-elles des réactions d'échange ? Qu'est-ce que l'oxydation ? La réduction ? Quel rôle jouent au cours d'une réaction un oxydant et un réducteur ?

2. Quelle est la différence entre les forts et les faibles: a) réducteurs; b) oxydants ? Citer des exemples illustrant cette différence.

3. Qu'est-ce que les potentiels d'oxydation, comment sont-ils déterminés et qu'est-ce qu'ils caractérisent ?

4. Le potentiel d'oxydation normal du couple Cd^{++}/Cd est égal à —0,40 V. Quels seront les phénomènes chimiques qui se produiront lors du fonctionnement d'un élément galvanique construit à partir de ce couple et d'une électrode normale à hydrogène ? Etablir l'équation générale de la réaction.

5. Le même pour le couple Sn^{++++}/Sn^{++} (voir *Appendice VI*, p. 579).

6. Calculer le potentiel d'oxydation du couple Mn^{++}/Mn pour des concentrations de l'ion Mn^{++} égales à: a) 2 ion-g/l; b) 0,005 ion-g/l.

Réponse: a) —1,171 V; b) —1,247 V.

7. Calculer le potentiel d'oxydation du couple Sn^{++++}/Sn^{++} pour des concentrations des ions Sn^{++++} égales à 0,1 ion-g/l et des ions Sn^{++} égales à — 0,0001 ion-g/l.

Réponse: 0,237 V.

8. Un élément est composé d'une électrode normale à hydrogène et d'un couple Ni^{++}/Ni; pour une concentration des ions Ni^{++} égale à 0,01 ion-g/l, il a une f. é. m. égale à 0,192 V; dans ce cas, l'électrode de nickel joue le rôle de la cathode. Déterminer le potentiel d'oxydation normal du couple Ni^{++}/Ni.

Réponse: — 0,250 V.

9. Calculer le potentiel d'oxydation du permanganate pour $[MnO_4^-] = [Mn^{++}]$ et pour une concentration des ions d'hydrogène égale à : a) 1 ion-g/l; b) 10^{-5} ion-g/l.

Réponse: a) 1,51 V; b) 1,046 V.

10. Peut-on: a) Par action de Cl_2 oxyder $SnCl_2$ en $SnCl_4$? b) Par action de PbO_2 en milieu acide, oxyder Cl^- en Cl_2 ? c) Par action de HNO_3 oxyder les ions Mn^{++} en ions MnO_4^-; les ions Br^- en Br_2; les ions Fe^{++} en Fe^{+++} ? d) Par action de $KClO_3$ en milieu acide oxyder les ions I^- en I_2; les ions Cl^- en Cl_2? e) Par action de $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide, oxyder les ions AsO_3^{---} en ions AsO_4^{---}; les ions Mn^{++} en ions MnO_4^-; les ions SO_3^{--} en ions SO_4^{--}; les ions SO_4^{--} en ions $S_2O_8^{--}$?

11. Peut-on, par l'action des ions Fe^{++}, réduire Cl_2 en ions Cl^-; I_2 en ions I^-; les ions Sn^{++++} en ions Sn^{++}; les ions MnO_4^- en milieu acide en ions Mn^{++}; les ions $Cr_2O_7^{--}$ en milieu acide en ions Cr^{+++}?

12. Lesquels parmi les métaux suivants sont capables de réduire les ions H^+ en H_2 (c'est-à-dire déplacer l'hydrogène des solutions acides): Cd, Sn, Sb, Al, Ag?

13. Le produit de solubilité de AgI est égal à $\sim 1 \cdot 10^{-16}$. Après avoir calculé la valeur du potentiel d'oxydation correspondant, élucider s'il est possible pour l'argent métallique de déplacer l'hydrogène d'une solution 1 N de HI.

Réponse: oui, c'est possible ($E \approx -0,128$ V).

14. On ajoute à une solution $AgNO_3$, qui est l'un des liquides électrodes d'un élément galvanique composé du couple Ag^+/Ag et d'une électrode normale à hydrogène, une quantité équivalente de HCl. Compte tenu de la valeur de Kps_{AgCl}, indiquer si cela provoquera une modification de sens du courant dans l'élément.

R é p o n s e: cela ne provoquera pas de modification.

15. On ajoute à une solution 0,1 *M* de nitrate d'argent, qui est l'un des liquides électrodes de l'élément indiqué au problème précédent, une quantité de KCN solide telle que la concentration des ions Cl^- dans la solution devienne égale à 1 ion-g/l. Sachant que la constante d'instabilité du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ est égale à $1 \cdot 10^{-21}$, résoudre la question qui consiste à savoir si le sens du courant dans le circuit sera modifié.

R é p o n s e: il sera modifié.

16. Compte tenu des valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples MnO_2/Mn^{++} et $Cl_2/2Cl^-$, indiquer dans quel sens se produira la réaction entre ces couples. Comment expliquer le fait que dans les laboratoires on obtienne Cl_2 par action de HCl concentré sur MnO_2?

17. Déduire les formules pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions:

$$\text{a) } Sn^{++} + I_2 \rightleftarrows Sn^{++++} + 2I^-$$

$$\text{b) } MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} \rightleftarrows Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

et trouver les valeurs numériques de ces constantes. Laquelle des réactions indiquées se réalise de la manière la plus complète?

R é p o n s e: a) $\log K = 13,45$; $K = 2,8 \cdot 10^{13}$;
b) $\log K = 63,8$; $K = 6,3 \cdot 10^{63}$.

18. Calculer le domaine du saut et l'emplacement du point équivalent lors du titrage d'une solution 0,1 N de fer-(II), par une solution 0,1 N de sel de cérium-(IV). Tenir compte en même temps de ce que l'ion Ce^{++++} est réduit en ion Ce^{+++} et que le potentiel d'oxydation normal du couple Ce^{++++}/Ce^{+++} est égal à + 1,55 V. Discuter la question qui consiste à savoir si la courbe du titrage considéré dépend des concentrations initiales des solutions des deux corps (à condition que ces concentrations soient identiques) et si cette courbe dépend de la concentration en ions H^+.

R é p o n s e: le domaine du saut s'étend de $E = 0,944$ V à $E = 1,376$ V; le point équivalent pour $E = 1,160$ V; la courbe de titrage n'en dépend pas.

19. Faire un calcul analogue pour répondre aux mêmes questions au cas où l'on titre un sel de fer-(II) par une solution de $KClO_3$ en présence d'une concentration en ions H^+ égale à 1. Ecrire l'équation de la réaction.

R é p o n s e: le domaine du saut s'étend de $E = 0,944$ V à $E = 1,411$ V; le point équivalent pour $E = 1,344$ V; ce point ne dépend pas de la concentration des solutions au cas où l'on maintient un pH constant.

20. Quelles seront les concentrations au point équivalent des ions non transformés Fe^{++} et Ce^{++++} dans le cas du titrage indiqué au problème 18 ?

R é p o n s e: $[Fe^{++}] = [Ce^{++++}] = 1,9 \cdot 10^{-8}$ ions-g/l.

21. Que représentent les indicateurs d'oxydo-réduction ? Quel est le phénomène chimique qui est la cause du changement de leur coloration ?

22. a) Est-ce qu'une solution KI peut servir d'indicateur d'oxydo-réduction ? b) Peut-on ranger parmi les indicateurs d'oxydo-réduction une solution d'amidon en présence de laquelle on procède au titrage des divers réducteurs par une solution de I_2 ?

R é p o n s e: a) il peut servir d'indicateur;
b) on ne peut pas le ranger parmi les indicateurs.

23. Trouver la zone de virage de la *o*-phénanthroline ferreuse (indicateur d'oxydo-réduction). La transformation de sa forme oxydée en forme réduite se

produit d'après l'équation

$$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{+++} + e \rightleftarrows Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$$

bleu ciel pâle — rouge

et le potentiel d'oxydation normal est égal à + 1,14 V.

Réponse: la zone de virage se trouve entre $E = 1{,}082$ V et $E = 1{,}198$ V.

24. Quelle est la coloration prise par la phen (problème 23) pour des potentiels d'oxydation égaux à 0,5 V; 1,0 V; 1,14 V; 1,20 V; 1,50 V ? Dans quels cas ces colorations seront-elles identiques ?

25. De quels facteurs dépend la vitesse des réactions d'oxydo-réduction ? Dépend-elle de la différence des potentiels d'oxydation des couples qui entrent en réaction ?

26. Pourquoi, dans de nombreux cas, l'influence de la concentration sur la vitesse des réactions d'oxydo-réduction se trouve-t-elle être moindre que l'on pourrait s'y attendre en se basant sur la loi d'action de masse ?

27. Quelles considérations peut-on citer à titre de preuve de ce que les réactions d'oxydo-réduction passent par une série de stades intermédiaires ?

28. Comment peut-on expliquer la catalyse homogène ? Citer des exemples.

29. En quoi consiste la théorie de la formation des oxydes primaires ?

30. Comment peut-on expliquer les phénomènes d'oxydation conjuguée ?

MANGANIMÉTRIE

§ 85. Caractéristiques générales de la méthode

La méthode de manganimétrie est basée sur les réactions d'oxydation par l'ion permanganate. L'oxydation peut être faite aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin (ou bien en milieu neutre).

Lors de l'oxydation en milieu acide, le manganèse-(VII) qui entre dans la composition de $KMnO_4$, utilisé pour l'oxydation, est réduit à l'état de cations Mn^{++}, il se forme alors un sel de manganèse-(II) et de l'acide employé. Par exemple, si l'on a pris à titre de réducteur $FeSO_4$ et si l'on procède à son oxydation en milieu d'acide sulfurique, la réaction se produira d'après l'équation:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ou sous la forme ionique:

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

La diminution de valence du manganèse de cinq unités indique que la molécule de $KMnO_4$ reçoit 5 électrons. On le voit également d'après l'équation suivante:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

A partir de ce qui vient d'être dit, on déduit que l'équivalent-gramme de $KMnO_4$ est ici (p. 243) égal à

$$E = \frac{158{,}03}{5} = 31{,}61 \text{ g}$$

Lors de l'oxydation en milieu alcalin ou neutre, le manganèse-(VII) est réduit à l'état de manganèse-(IV); il se forme alors un dioxyde de manganèse* MnO_2 qui se dépose sous forme d'un précipité brun, par exemple :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + \downarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

La modification qui se produit avec l'ion MnO_4^- correspond ici à l'équation :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$$

Par conséquent, la valeur de l'équivalent-gramme de $KMnO_4$ sera ici différente, c'est-à-dire :

$$E = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ g}$$

La différence d'évolution de la réaction en milieu acide et en milieu alcalin peut être expliquée de la manière suivante : l'ion Mn^{++} et le dioxyde de manganèse MnO_2 se transforment l'un en l'autre d'après le schéma :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{++} + 2H_2O \qquad (1)$$

On voit d'après l'équation qu'avec l'augmentation de la concentration des ions H^+ dans la solution, l'équilibre entre MnO_2 et les ions Mn^{++} doit se déplacer en direction de la formation de Mn^{++}. Pour cette raison, si, lors de l'oxydation d'un corps quelconque par le permanganate en milieu acide, on a obtenu au début MnO_2, vu la concentration élevée des ions H^+, le dioxyde sera immédiatement réduit en ions Mn^{++} d'après l'équation (1).

Au contraire, pour de faibles concentrations en ions H^+, l'équilibre de la réaction (1) est fortement déplacé à gauche. Par conséquent, c'est le dioxyde de manganèse MnO_2 qui est plus stable dans ces conditions et c'est lui qui se forme lorsque la réaction a lieu en un milieu alcalin ou neutre.

Il est à noter que MnO_2 peut être obtenu également dans le cas où le titrage a été commencé en présence d'un acide, mais lorsqu'on n'en a pas pris une quantité suffisante pour cette réaction.

En comparant ces deux cas de titrage, il faut tout d'abord remarquer que le potentiel d'oxydation normal du couple MnO_4^-/Mn^{++} (+1,51 V) est de beaucoup supérieur au potentiel d'oxydation normal du couple MnO_4^-/MnO_2 (+0,59 V). Par conséquent, l'activité oxydante du permanganate de potassium en milieu acide est incomparablement supérieure à celle en milieu alcalin, la quantité de réducteurs qui

* Plus exactement, son hydroxyde $MnO(OH)_2$.

peuvent être titrés par le permanganate de potassium est dans le premier cas beaucoup plus grande que dans le second.

En outre, alors qu'au cours du titrage en milieu acide il se forme des ions Mn^{++} presque incolores et qui restent dans la solution, lors du titrage en milieu alcalin ou neutre il se dépose un précipité brun foncé de MnO_2 [plus exactement de son hydroxyde $Mn(OH)_2$] qui rend beaucoup plus difficile la détermination du point équivalent lors du titrage. Pour ces raisons, on utilise plus souvent dans l'analyse volumétrique des réactions d'oxydation par le permanganate en milieu acide.

§ 86. Préparation et conservation d'une solution de $KMnO_4$

On procède au titrage par le permanganate de potassium sans utiliser l'indicateur (§ 82). Etant donné qu'une goutte de solution de $KMnO_4$, même pour une concentration de cette solution égale à 0,01 N, colore à la fin du titrage 50 ml de solution en une teinte rose aisément décelable, il n'y a pas de nécessité d'utiliser les solutions 0,1 N de permanganate. On emploie généralement des solutions 0,02 N de permanganate.

Il faut tenir compte de ce que le permanganate de potassium n'est pas pur; il contient toujours des produits de réduction en tant qu'impuretés, par exemple MnO_2. En outre, il est facilement décomposé par action des réducteurs: l'ammoniac, les corps organiques, qui sont entraînés dans l'eau avec la poussière, etc. Aussi, la concentration d'une solution de $KMnO_4$, immédiatement après la préparation, est-elle quelque peu diminuée.

On en déduit qu'*il est impossible de préparer une solution étalon de permanganate à partir d'une prise d'essai précise. Il est indispensable de déterminer le titre de cette solution en procédant à cette opération au moins 7 à 10 jours après la préparation de la solution**.

Afin que la solution de $KMnO_4$ soit suffisamment stable et que son titre ne se modifie pas, il est indispensable d'éliminer le précipité de MnO_2 qui s'y trouvait en tant qu'impureté et qui s'est aussi formé à la suite de l'oxydation par le permanganate de potassium des corps organiques et de l'ammoniac présents dans l'eau: ce précipité accélère comme catalyseur la décomposition de $KMnO_4$. On doit également se rappeler que le permanganate de potassium oxyde le caoutchouc, les bouchons en liège, le papier, etc. Pour cette raison, il est indispensable d'éviter le contact de la solution avec ces matières. Ainsi, par

* Pendant ce délai, l'oxydation des réducteurs qui existent dans la solution aura eu le temps de s'accomplir, et le titre de $KMnO_4$ cessera de se modifier. Si on fait bouillir la solution de permanganate, l'oxydation des réducteurs est fortement accélérée, et l'on peut ainsi terminer toute l'opération de préparation en une ou deux heures.

exemple, il est impossible de filtrer une solution de $KMnO_4$ à travers des filtres en papier; il est indispensable de se servir pour cela de creusets filtrants en verre ou de siphonner la solution qui se trouve au-dessus du précipité de MnO_2.

Il faut conserver la solution de permanganate de potassium dans l'obscurité ou dans des flacons en verre foncé étant donné que la lumière accélère la décomposition de $KMnO_4$ qui se produit d'après l'équation:

$$4KMnO_4 + 2H_2O = \downarrow 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2 \uparrow$$

Compte tenu de tout ce qui vient d'être exposé, la solution de $KMnO_4$ doit être préparée de la manière suivante. Prélever en se servant d'une balance technique une prise d'essai de $KMnO_4$ nécessaire pour obtenir 1 litre de solution 0,02 N. Cette prise d'essai est égale à $0{,}02 \cdot 31{,}61$ g, c'est-à-dire près de 0,63 g. Mesurer ensuite à l'aide d'une grande éprouvette jaugée 1 litre d'eau distillée pour dissoudre la prise d'essai. Comme les cristaux de $KMnO_4$ se dissolvent assez lentement, chauffer une partie de l'eau mesurée presque jusqu'à ébullition et traiter par petites portions de cette eau en mélangeant soigneusement la prise d'essai de $KMnO_4$ dans un verre ou dans un matras. De temps à autre verser avec précaution le liquide qui se trouve au-dessus des cristaux dans un autre récipient en le remplaçant par une nouvelle portion d'eau chaude. A la fin de la dissolution, après avoir refroidi la solution, transférer celle-ci dans un récipient en verre de 1 litre. Il faut y ajouter le reste de l'eau et, après avoir soigneusement mélangé, laisser reposer la solution pendant 7 à 10 jours. Il convient de fermer le flacon avec un bouchon et de le conserver dans l'obscurité (ou bien de l'envelopper dans un papier opaque). Quand ce temps sera écoulé, siphonner avec précaution le liquide qui se trouve au-dessus des flocons déposés de MnO_2 (ou bien filtrer ce liquide à travers un creuset filtrant en verre).

§ 87. Détermination du titre d'une solution étalon de $KMnO_4$

Pour déterminer le titre d'une solution de $KMnO_4$, on a proposé différentes substances de base, par exemple $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, le fer métallique, etc.

Les substances qui conviennent le mieux sont $Na_2C_2O_4$ et $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Elles doivent être chimiquement pures et correspondre exactement à leurs formules.

L'épuration de $Na_2C_2O_4$ est facile à obtenir par recristallisation de ce sel de l'eau et par séchage à la température de 240-250°. L'oxalate de sodium n'est pas hygroscopique; il ne contient pas d'eau de cristallisation et ne se modifie pas au cours de sa conservation. L'acide oxalique est quelque peu plus difficile à épurer que $Na_2C_2O_4$, il n'est pas

hygroscopique non plus. Toutefois, cet acide contient de l'eau de cristallisation et, contrairement à $Na_2C_2O_4$, il peut s'effleurir.

Les réactions qui se déroulent lors du titrage de ces corps par le permanganate correspondent aux équations*:

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

Dans ces deux cas, l'oxydation des ions $C_2O_4^{--}$ se produit d'après le schéma:

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2$$

Par conséquent, les équivalents-grammes de $Na_2C_2O_4$ et de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ sont respectivement égaux à:

$$E_{Na_2C_2O_4} = \frac{134,00}{2} = 67,00 \text{ g}$$

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ g}$$

Préparation de la solution d'une substance de base. Prélever en se servant d'une balance analytique une prise d'essai précise d'environ $0,02 \cdot 67,0 \cdot 0,25 \approx 0,335$ g de $Na_2C_2O_4$ ou bien $0,02 \cdot 63,03 \cdot 0,25 \approx$ $\approx 0,315$ g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; transférer cette prise d'essai, sans en perdre, dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, la dissoudre dans de l'eau distillée froide, diluer cette solution avec de l'eau jusqu'à ce que le contenu atteigne le repère et mélanger soigneusement la solution. Calculer et inscrire la normalité de la solution.

Titrage. Mesurer à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25,00 ml) de la solution obtenue de la substance de base et, après y avoir ajouté 10 au 15 ml de solution 2 N d'acide sulfurique, chauffer le liquide jusqu'à 75-80° (ne pas laisser bouillir étant donné que lors de l'ébullition l'acide oxalique se décompose). Placer la solution de $KMnO_4$ dans une burette** et régler le niveau du liquide sur zéro. Si le bord inférieur du ménisque de la burette est peu visible, on peut faire les lectures à partir du bord supérieur du ménisque.

Ajouter ensuite la solution de $KMnO_4$ goutte à goutte à la solution chaude de la substance de base. Chacune des gouttes suivantes doit être ajoutée seulement après qu'a disparu la coloration due à la goutte précédente. Les premières gouttes de solution de $KMnO_4$ sont assez lentement décolorées. Mais dès qu'il se forme un peu de Mn^{++}, qui

* Pour avoir plus de détails au sujet du mécanisme de l'évolution de ces réactions voir p. 386.

** Il vaut mieux utiliser des burettes avec robinet en verre. On peut employer également une burette ordinaire; dans ce cas dès que le titrage sera terminé, il faut verser immédiatement la solution de $KMnO_4$ hors de la burette, puis la rincer avec de l'eau distillée.

est un catalyseur dans la réaction considérée (autocatalyse, voir p. 386), la décoloration ultérieure est pratiquement instantanée. Il faut déceler l'instant où une goutte de permanganate colore toute la solution en une teinte rose pâle qui ne disparaît pas pendant 1 à 2 minutes*.

Procéder au moins trois fois à un titrage précis et prendre la moyenne des résultats concordants (la différence entre ces résultats ne peut être supérieure à 0,1 ml).

Calculs. D'après les volumes des solutions de $KMnO_4$ et de la substance de base, utilisés pour le titrage, et d'après la normalité de cette dernière, trouver de la manière habituelle la normalité de la solution de permanganate de potassium.

§ 88. Dosage du fer-(II), de l'eau oxygénée et des nitrites

Dosage du fer-(II). L'un des dosages les plus importants en manganimétrie est le dosage volumétrique du fer-(II) par $KMnO_4$; il est oxydé en un sel de fer-(III) d'après la réaction:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Après avoir noté le volume consommé de la solution de $KMnO_4$ et en connaissant la normalité de cette solution, il est facile de calculer la quantité de fer présent dans la solution étudiée. A titre d'exemple, déterminons la teneur en fer d'une solution de sel de Mohr, qui est un sel double dont la composition répond à la formule $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

Prendre une prise d'essai de sel de Mohr de telle manière qu'après l'avoir dissous dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne une solution d'environ 0,02 N.

En dissolvant la prise d'essai, verser dans le matras (jusqu'à la moitié de sa capacité) une solution 2 N d'acide sulfurique. Ajouter ensuite de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère et mélanger soigneusement la solution. Passer ensuite au titrage qui, contrairement à ce qui se passe lors des titrages de l'acide oxalique, doit être fait *à froid* étant donné qu'à chaud, les sels de l'oxyde ferreux sont oxydés par l'oxygène de l'air.

Mesurer à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25,00 ml) de la solution de sel de Mohr et la titrer par la solution étalon de $KMnO_4$ jusqu'à apparition d'une coloration rose pâle due à l'addition

* Au cas où la solution est conservée pendant longtemps, la coloration diminue progressivement étant donné que $KMnO_4$ réagit avec le sel de manganèse-(II) qui s'est formé d'après l'équation:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = \downarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

d'une seule goutte excédentaire de $KMnO_4$. Répéter ce titrage précis encore une ou deux fois et prendre la moyenne des résultats concordants.

D'après les volumes utilisés pour le titrage et la normalité de la solution de $KMnO_4$ calculer la normalité de la solution de $FeSO_4$. D'après ces données, estimer de la manière habituelle le nombre de grammes de fer présents dans la prise d'essai (c'est-à-dire dans 250 ml de solution) et établir le pourcentage de fer dans le sel de Mohr. Ce faisant, tenir compte de ce que l'ion Fe^{++} perd un électron lors de la réaction; l'équivalent-gramme de cet ion est égal à l'atome-gramme, c'est-à-dire à 55,85 g.

Tout comme l'acide oxalique (et ses sels) et les sels de fer-(II), on peut doser, en titrant par le permanganate en milieu acide, beaucoup d'autres réducteurs auxquels correspondent des potentiels d'oxydation inférieurs à 1,51 V. On peut classer dans cette catégorie, par exemple, les nitrites (sels de HNO_2), les thiocyanates (sels de HCNS), le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$, l'eau oxygénée H_2O_2, l'acide arsénieux et ses sels, ainsi que d'autres corps. Arrêtons-nous plus en détail seulement sur le dosage de H_2O_2 et des nitrites.

Dosage de l'eau oxygénée. Ce dosage est basé sur la réaction :

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5O_2\uparrow + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

Comme on le voit d'après l'équation, H_2O_2 joue dans cette réaction le rôle d'un réducteur en s'oxydant en O_2 d'après le schéma :

$$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$$

Par conséquent :

$$E_{H_2O_2} = \frac{M}{2} = \frac{34,02}{2} = 17,01 \text{ g}$$

Etant donné que l'eau oxygénée du commerce contient près de 3 % de H_2O_2, il est indispensable de la diluer fortement dans de l'eau. Pour l'analyse, on dilue une prise d'essai précise d'eau oxygénée dans un matras jaugé de 250 ml de capacité de manière à obtenir une solution d'environ 0,02 N. On en acidule une partie aliquote (25,00 ml) par 5 à 10 ml de solution d'acide sulfurique, et on la titre par le permanganate. Après avoir répété 2 à 3 fois le titrage, on prend la moyenne des résultats concordants et on calcule de la manière habituelle la normalité de la solution de H_2O_2. Puis, on trouve la quantité totale de H_2O_2 présente dans la prise d'essai (c'est-à-dire dans 250 ml de solution) et on exprime le résultat en p. cent de cette prise d'essai.

Dosage des nitrites. Ce dosage est basé sur la réaction :

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

Etant donné que l'oxydation des ions NO_2^- en NO_3^- correspond au schéma :

$$NO_2^- + H_2O - 2e = NO_3^- + 2H^+$$

l'équivalent d'un nitrite, par exemple $NaNO_2$, est égal à

$$E=\frac{M}{2}=\frac{69,00}{2}=34,50 \text{ g}$$

Le dosage considéré se caractérise par le fait que les nitrites soient facilement décomposés par les acides avec formation d'oxydes de l'azote :

$$2NO_2^-+2H^+=2HNO_2=\uparrow NO+\uparrow NO_2+H_2O$$

Pour cette raison, afin d'éviter les pertes, on est contraint d'inverser l'ordre des titrages, à savoir : dans ce cas, ce n'est pas une solution acidulée de nitrite que l'on titre par le permanganate, mais au contraire, une solution acide de permanganate de potassium est titrée par une solution neutre de nitrite. Ce dernier, en entrant en contact avec la solution de $KMnO_4$, est pratiquement instantanément oxydé en nitrate et il ne se forme pas d'oxydes de l'azote.

Pour le dosage, on prend une prise d'essai précise de la solution de nitrite de manière que, lors de sa dissolution dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne une solution environ 0,02 N. On remplit une burette avec la solution obtenue. Ensuite, on mesure avec précision (à l'aide d'une burette ou d'une pipette) 25,00 ml de solution étalon de $KMnO_4$ et une quantité approximativement égale d'une solution diluée (1 : 4) de H_2SO_4 que l'on verse dans un matras conique d'une capacité de 500 ml. Après avoir dilué cette solution par 250 ml d'eau et après l'avoir *légèrement* réchauffée, on la titre par une solution de nitrite jusqu'à décoloration survenant à la suite de l'addition d'une seule goutte. Après avoir répété 2 à 3 fois ce titrage, on prend la moyenne des résultats concordants, après quoi, on trouve la normalité de la solution de nitrite d'après les volumes utilisés des solutions de nitrite et de permanganate de potassium et d'après la normalité de ce dernier. D'après la normalité de la solution, on calcule la quantité de nitrite contenue dans la prise d'essai et on exprime ce résultat en p. cent.

Outre les dosages « directs » indiqués, on utilise également une série de dosages « indirects » au cours desquels on se sert soit de la méthode de substitution, soit de la méthode de titrage inverse. Quelques exemples caractéristiques de ces dosages sont cités ci-dessous.

§ 89. Dosage du fer dans une solution de chlorure de fer-(III)

Les sels de fer-(III) ne sont pas oxydés par le permanganate de potassium. Leur teneur dans une solution ne peut être déterminée qu'après réduction préalable des ions Fe^{+++} en ions Fe^{++}. Cette

réduction se produit sous l'action de divers réducteurs, par exemple H_2S, de divers métaux ou amalgames, d'une solution de $SnCl_2$, etc.*.

On examine ci-dessous une méthode très utilisée au cours de laquelle on réduit $FeCl_3$ par action de $SnCl_2$ en milieu d'acide chlorhydrique:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

L'excès de $SnCl_2$ doit être entièrement éliminé parce qu'il est également oxydé par $KMnO_4$. Pour cela, on utilise le chlorure de mercure-(II), sublimé corrosif, $HgCl_2$, qui réagit avec $SnCl_2$ d'après l'équation:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + \downarrow Hg_2Cl_2$$

Le chlorure de mercure-(I), calomel, Hg_2Cl_2, se dépose sous forme d'un précipité soyeux blanc. On titre le liquide par $KMnO_4$ sans filtrer le précipité. Il se produit alors la réaction suivante:

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl = 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$$

Pour exécuter l'analyse, il est indispensable de tenir compte de ce qui va suivre.

1. Le précipité formé de Hg_2Cl_2 est également susceptible d'être oxydé par le permanganate. Toutefois, si l'on a, en temps voulu, utilisé un petit excès de $SnCl_2$, on obtiendra peu de précipité de Hg_2Cl_2; la vitesse de la réaction de celui-ci avec $KMnO_4$ sera négligeable et elle n'apportera pas d'erreur notable dans les résultats de l'analyse. Au contraire, s'il s'est formé beaucoup de précipité de Hg_2Cl_2 et si, en particulier, par suite de sa réduction ultérieure en mercure métallique d'après l'équation

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = \downarrow 2Hg + SnCl_4$$

le précipité aura une coloration gris foncé, son oxydation lors du titrage s'accélérera à un tel point que le résultat du dosage sera tout à fait inexact. Il s'ensuit que la *condition principale pour l'obtention de résultats exacts en employant la méthode considérée est l'utilisation d'un excès infime de* $SnCl_2$. On ajoute la solution de $SnCl_2$ goutte à goutte jusqu'à disparition de la coloration jaune de $FeCl_3$, après quoi on additionne encore 1 ou 2 gouttes de solution de $SnCl_2$.

2. Une fois que le titrage est achevé, par suite de la réaction s'opérant entre $KMnO_4$ et Hg_2Cl_2, la coloration rose pâle de la solution disparaît rapidement si l'on laisse reposer cette dernière. Pour cette raison, il convient de terminer le titrage dès la première apparition d'une coloration rose qui subsiste pendant 30 secondes. Il est plus facile d'observer la fin du titrage lorsque la solution est diluée par une grande quantité d'eau.

---

* La méthode à suivre pour la réduction par action des métaux et des amalgames est décrite en détail au § 93.

3. Lors du titrage d'un sel de fer-(II) dans un milieu d'acide chlorhydrique, il se produit une oxydation conjuguée des ions Cl^- en Cl_2; ceci provoque une consommation supplémentaire de $KMnO_4$ et le résultat de l'analyse devient inexact (§ 84). Pour éviter cela, il faut procéder au titrage en présence d'un sel de manganèse-(II) qui protège les ions Cl^- de l'oxydation indiquée (p. 389). En outre, il est indispensable d'ajouter de l'acide phosphorique étant donné que ce dernier, en fixant les ions Fe^{+++} en un ion complexe $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ incolore, élimine la coloration jaune de la solution qui dépend de l'hydrolyse du chlorure de fer-(III) et facilite par là même la fixation du point équivalent.

En pratique on procède au titrage en présence d'un mélange de protection spécial, contenant $MnSO_4$, H_3PO_4 et H_2SO_4 dans des concentrations déterminées*.

Mode opératoire. Placer la solution étudiée de $FeCl_3$ (contenant 0,1-0,3 g de fer) dans un matras jaugé d'une capacité de 250 ml, diluer cette solution par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère et mélanger soigneusement. Transférer dans un matras conique à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25 ml) de la solution obtenue et, après y avoir ajouté 10 ml de solution diluée (1 : 1) de HCl, chauffer jusqu'au début de l'ébullition**. Après avoir éloigné le brûleur, verser *goutte à goutte* avec une grande précaution dans la solution chaude, colorée en jaune, une solution*** de $SnCl_2$ en mélangeant continuellement. Après l'addition de chaque goutte, attendre quelques secondes, puis verser la goutte suivante. Quand la coloration jaune de la solution étudiée devient très faible, il est utile de diluer la solution de $SnCl_2$ deux fois son volume avec de l'eau. En versant cette solution diluée, il convient d'obtenir une disparition complète de la coloration après addition d'une seule goutte. Afin d'être certain que tous les ions Fe^{+++} sont réduits, ajouter encore 1 ou 2 gouttes de solution de $SnCl_2$, mais *pas plus*, étant donné qu'un excès de $SnCl_2$ est nuisible (voir ci-dessus point 1).

Après avoir refroidi la solution et l'avoir diluée par 100 ml d'eau

* Pour préparer ce mélange de protection, on dissout 67 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ cristallisé dans 500-600 ml d'eau. On ajoute à la solution obtenue 139 ml de H_3PO_4 (densité relative 1,7) et 130 ml de H_2SO_4 (densité relative 1,84), après quoi on dilue la solution par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 1 litre.

** Lors du chauffage, la coloration de la solution devient jaune vif, ce qui facilite l'observation ultérieure de l'instant où se termine la réaction de réduction des ions Fe^{+++} par l'action de $SnCl_2$, réaction qui est accompagnée de la disparition de cette coloration.

*** 150 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ sont dissous dans 100 ml de HCl concentré et on dilue cette solution avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 1 litre.

froide, y ajouter 20 ml de solution* de $HgCl_2$ (*poison!*) et, après avoir bien mélangé, laisser reposer la solution pendant 2 minutes environ. Il doit alors se former un précipité soyeux blanc, négligeable (trouble) de Hg_2Cl_2. Si, à la suite d'une opération de réduction de Fe^{+++} faite avec une précision insuffisante, ce précipité est trop volumineux et, en particulier, s'il est coloré en gris (dégagement de Hg), il faut considérer que le dosage n'est pas réussi, et on doit le refaire**.

Sans filtrer le précipité, ajouter au liquide encore 200 ml d'eau froide et 6 à 8 ml de mélange de protection (voir ci-dessus); titrer ensuite à l'aide d'une solution de permanganate de potassium jusqu'à apparition d'une coloration rose pâle ne disparaissant pas durant ~30 secondes (voir point 2). Au cours de cette opération, verser $KMnO_4$ avec une vitesse telle qu'on puisse compter les gouttes. A la fin, n'ajouter une nouvelle goutte qu'au moment où a disparu la coloration due à la goutte précédente. Répéter 2 à 3 fois le dosage et prendre la moyenne des résultats concordants.

Calculs. Procédons au calcul en nous servant de l'expression de la concentration en fonction du titre du corps à doser. Calculons tout d'abord la valeur du titre du permanganate par rapport au fer, c'est-à-dire combien de grammes de Fe^{++} peuvent être oxydés par le permanganate contenu dans 1 ml de la solution considérée. Si la normalité de $KMnO_4$ est égale à 0,02025, 1 ml en contiendra 0,02025 : 1 000 équivalents-grammes de $KMnO_4$; lors de la réaction, autant d'équivalents-grammes de Fe sont oxydés. Or, si un équivalent-gramme de fer est égal à 55,85 g, on a :

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{0,02025 \cdot 55,85}{1000} = 0,001131 \text{ g/ml de Fe}$$

Si l'on a utilisé en moyenne 24,20 ml de solution de $KMnO_4$ pour titrer 25 ml de solution étudiée, la quantité de fer contenu dans 250 ml de solution sera*** :

$$Q_{250} = 0,001131 \cdot 24,20 \cdot 10 = 0,2737 \text{ g}$$

Dans le dosage considéré, on a utilisé évidemment la méthode de substitution étant donné que $FeCl_3$ qui ne peut être titré par le permanganate de potassium a été remplacé par une quantité équivalente de $FeCl_2$ qui a été titré. Par la méthode de substitution, c'est-à-

* 60 g de $HgCl_2$ sont dissous dans de l'eau chaude et on dilue cette solution jusqu'à obtenir un volume de 1 litre.

** Si le précipité ne se forme pas, cela signifie qu'on a utilisé trop peu de $SnCl_2$. Dans ce cas, il est également indispensable de répéter le dosage.

*** Evidemment, on pourrait également procéder au calcul par la méthode ordinaire, c'est-à-dire trouver d'abord la normalité de la solution de $FeCl_3$ et calculer d'après celle-ci la quantité de fer contenu dans 250 ml de solution.

dire après réduction préalable, on peut également doser certains autres corps, par exemple des sels de l'acide molybdique H_2MoO_4 et de l'acide vanadique HVO_3; $K_3[Fe(CN)_6]$ et même des sels de chrome-(III) qui peuvent être réduits par le zinc en sels de chrome-(II), sels que l'on titre par $KMnO_4$.

§ 90. Dosage du chrome dans une solution de dichromate de potassium

Le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ est lui-même un oxydant et, pour cette raison, tout comme $FeCl_3$, il ne peut être titré par $KMnO_4$. D'autre part, il n'est pas rationnel de le réduire en ions Cr^{+++} qui sont un réducteur beaucoup plus faible ($E_0 = +1{,}36$ V) que les ions Fe^{++} ($E_0 = +0{,}77$ V). Pour le dosage manganimétrique du dichromate, on peut toutefois se servir du fait qu'en milieu acide il oxyde les sels du fer divalent, par exemple:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Si l'on agit sur la solution étudiée de $K_2Cr_2O_7$ en présence de H_2SO_4 par un volume d'une solution de $FeSO_4$, mesuré exactement et volontairement par excès, on titrera par le permanganate ce qui en restera après la réaction, et, d'après la différence, on déterminera combien de $FeSO_4$ a réagi avec $K_2Cr_2O_7$. De là, il n'est déjà plus difficile de calculer la teneur de la solution en dichromate.

Comme on le sait, la méthode décrite est très souvent utilisée dans l'analyse volumétrique et s'appelle *méthode de titrage inverse* ou *méthode du reste*. Au lieu de $FeSO_4$ il vaut mieux dans ce cas utiliser un composé plus stable de fer divalent, par exemple le sel de Mohr $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, déjà mentionné ici. Toutefois, ce sel lui aussi change relativement vite de titre. Aussi, en doit-on déterminer le titre parallèlement à l'exécution du dosage.

Mode opératoire. Diluer dans un matras jaugé d'une capacité de 250 ml la solution étudiée de $K_2Cr_2O_7$, contenant 0,15-0,30 g de ce sel; après avoir mesuré avec une pipette 25,00 ml de cette solution, l'aciduler par 10-15 ml de solution 2 N de H_2SO_4. Mesurer *exactement*, à l'aide d'une autre burette, 40-50 ml de solution environ 0,02 N de sel de Mohr que l'on verse dans le même récipient; diluer ensuite la solution verte obtenue (couleur des ions Cr^{+++}) par 100 ml d'eau et titrer par le permanganate l'excès de sel de Mohr qui n'est pas entré en réaction avec $K_2Cr_2O_7$. Il faut obtenir l'apparition d'une coloration *grisâtre* de la solution (combinaison de la coloration verte des ions Cr^{+++} avec la coloration rose des ions MnO_4^-) après addition d'une seule goutte de la solution de permanganate. Encore 1 à 2 gouttes de permanganate coloreront la solution en une teinte rose très nette, mais alors la solution sera déjà surtitrée.

Après avoir répété 2 à 3 fois le titrage, on prend la moyenne des résultats obtenus. Titrer parallèlement 2-3 fois 25,00 ml de solution du sel de Mohr en présence de 10-15 ml d'acide sulfurique.

Calculs. Supposons que pour 25,00 ml de solution de $K_2Cr_2O_7$ on a pris 40,00 ml de solution du sel de Mohr et que pour le titrage de l'excès de cette dernière, on a utilisé 14,20 ml de solution 0,02025 N de $KMnO_4$. Simultanément, on a utilisé 24,30 ml de solution de $KMnO_4$ pour le titrage de 25,00 ml de sel de Mohr (sans $K_2Cr_2O_7$). Examinons les deux méthodes suivantes pour calculer la quantité de chrome.

1. Calculons tout d'abord combien il aurait fallu de millilitres de solution de $KMnO_7$ pour titrer 40,00 ml prélevés de solution de sel de Mohr, en l'absence de $K_2Cr_2O_7$.

Etablissons la proportion:

Pour 25,00 ml de sel de Mohr on utilise 24,30 ml de $KMnO_4$
— 40,00 — — — — — — — x — — $KMnO_4$

$$x=\frac{40,00\cdot 24,30}{25,00}=38,89 \text{ ml}$$

En effet, étant donné qu'une partie du sel de Mohr a été préalablement oxydée par $K_2Cr_2O_7$, on a utilisé pour titrer la solution étudiée moins, c'est-à-dire 14,20 ml, de solution de $KMnO_4$. On voit par là que la quantité de $K_2Cr_2O_7$ contenue dans 25,00 ml de solution étudiée est équivalente à 38,89—14,20 = 24,69 ml de solution 0,02025 N de $KMnO_4$. Conformément à cela, en désignant par N la normalité de la solution de $K_2Cr_2O_7$, on peut écrire:

$$25,00\,\text{N}=24,69\cdot 0,02025$$

d'où

$$\text{N}=\frac{24,60\cdot 0,02025}{25,00}=0,02000$$

A partir de la valeur obtenue, il serait facile de calculer par la méthode habituelle la quantité de grammes de $K_2Cr_2O_7$ contenus dans 250 ml de solution et, par là, de trouver la quantité recherchée de Cr. Toutefois, il n'y a pas de raisons pour procéder aux calculs de cette manière. Il n'est pas nécessaire de calculer la quantité de $K_2Cr_2O_7$. Il est plus commode de trouver immédiatement la quantité de chrome de la manière suivante. Un équivalent-gramme de $K_2Cr_2O_7$ contient un équivalent-gramme de chrome, égal à $^1/_3$ atome-gramme de ce corps ou 52,00 : 3 = 17,33 g (étant donné que 1 atome de chrome hexavalent reçoit 3 électrons au cours de la réaction). Pour cette raison, après avoir trouvé le nombre d'équivalents-grammes de

$K_2Cr_2O_7$, contenus dans 250 ml de solution, multiplions cette quantité par la valeur de l'équivalent-gramme de chrome. Par conséquent

$$Q_{250}=\frac{0,02000\cdot 250\cdot 17,33}{1000}=0,08665 \text{ g de chrome}$$

2. Trouvons d'abord la normalité de la solution de sel de Mohr:

$$N\cdot 25,00=0,02025\cdot 24,30$$

d'où

$$N=\frac{0,02025\cdot 24,30}{25,00}=0,01969$$

Calculons maintenant combien d'équivalents-milligrammes des corps correspondants contiennent les volumes utilisés des solutions de sel de Mohr et de permanganate de potassium. Vu que 1 ml de solution de sel de Mohr contient 0,01969 équivalent-milligramme du sel, 40,00 ml de cette solution contiennent:

$$0,01969\cdot 40,00=0,7876 \text{ équivalent-mg}$$

Nous trouverons de la même manière que dans 14,20 ml de solution 0,02025 N de $KMnO_4$, consommés pour le titrage de l'excès de sel de Mohr, il y a:

$$0,02025\cdot 14,20=0,2876 \text{ équivalent-mg}$$

Au cours des réactions, on emploie, comme on le sait, des quantités toujours identiques d'équivalents-milligrammes des deux corps réagissants (p. 243). Aussi, le résultat obtenu montre-t-il que sur 0,7876 équivalent-mg prélevé du sel de Mohr, 0,2876 équivalent-mg n'était pas transformé après la réaction avec $K_2Cr_2O_7$ et a été titré par $KMnO_4$. Par conséquent, on a utilisé pour la réaction avec $K_2Cr_2O_7$, 0,7876—0,2876 = 0,5000 équivalent-mg. Il y avait donc aussi autant d'équivalents-milligrammes de chrome dans 25 ml de solution étudiée. 250 ml contiennent 5,000 équivalent-mg ou

$$5,000\cdot 17,33=86,65 \text{ mg}=0,08665 \text{ g de chrome}$$

Il est commode de se servir de la méthode de calcul susmentionnée quand on connaît la normalité des deux solutions étalons prises pour le titrage. Si, par contre, on ne connaît la normalité que de l'une des solutions (comme dans le cas considéré), il vaut mieux utiliser le premier procédé de calcul.

La méthode décrite de dosage du chrome a une grande importance pratique. C'est précisément ainsi qu'on dose le chrome dans les minerais de chrome, les aciers, les alliages ferrométalliques, les laitiers, etc.

On fait généralement fondre une prise d'essai de minerai ou de laitier dans un creuset en fer ou en nickel avec Na_2O_2; le chrome est alors oxydé en chromate Na_2CrO_4. Ayant acidulé la solution par

de l'acide sulfurique, on dose le chrome comme cela a été décrit ci-dessus. Dans le cas de l'analyse des alliages, on dissout la prise d'essai dans H_2SO_4 et, après oxydation du fer-(II) et des carbures par l'acide nitrique, on oxyde les ions Cr^{+++} en ions $Cr_2O_7^{--}$ par action du persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ en présence d'ions Ag^+ agissant en tant que catalyseur. Après réduction des ions MnO_4^- formés grâce à l'action de la solution de NaCl (à la suite de l'oxydation du manganèse contenu dans l'alliage) et à la destruction de l'excès de $(NH_4)_2S_2O_8$ par ébullition, on termine le dosage par la méthode décrite ci-dessus.

On peut également doser par la méthode manganimétrique de titrage inverse certains autres oxydants, par exemple des chlorates (sels de $HClO_3$), des persulfates (sels de $H_2S_2O_8$), le chlorure de chaux ($CaCl_2O$), etc. Si au lieu du sel de Mohr, on utilise l'acide oxalique, on peut également doser des composés tels que MnO_2, PbO_2, Pb_3O_4 par titrage inverse de l'excès d'acide oxalique à l'aide de permanganate. Rappelons que le titrage inverse est également utilisé dans la méthode de neutralisation, par exemple lors des dosages de la dureté permanente de l'eau (§ 74), de NH_3 dans les sels d'ammonium (§ 77), etc.

§ 91. Dosage du calcium dans le carbonate de calcium

Le dosage manganimétrique du calcium est réalisé uniquement par des méthodes indirectes; on peut utiliser aussi bien la méthode de titrage inverse que celle de substitution. Dans le premier cas, après avoir ajouté un excès exactement mesuré de la solution titrée d'acide oxalique et après avoir séparé le précipité de CaC_2O_4 qui s'est formé, on titre par le permanganate de potassium l'excès d'acide oxalique, qui n'est pas entré en réaction. D'après la différence obtenue, on détermine combien il a fallu de $H_2C_2O_4$ pour précipiter Ca^{++}; à partir de cela, on calcule la teneur en Ca^{++} dans la solution.

Par la méthode de substitution, on sépare Ca^{++} sous forme d'un précipité de CaC_2O_4 que l'on filtre, lave et dissout dans H_2SO_4 (ou bien dans HCl). L'acide oxalique qui se forme est titré par $KMnO_4$, on calcule la quantité de Ca^{++} présente dans la solution sur la base des résultats du titrage.

On examinera ci-dessous uniquement cette dernière méthode qui est la plus souvent employée en pratique.

Mode opératoire. Prendre une prise d'essai précise de $CaCO_3$ de manière qu'après dissolution et dilution jusqu'à un volume de 250 ml, on obtienne une solution qui soit environ 0,02 N. Etant donné que l'équivalent-gramme de $CaCO_3$ est approximativement égal à 50 g, il faudra peser environ:

$$\frac{0,02 \cdot 50 \cdot 250}{1000} = 0,25 \text{ g}$$

Transférer la prise d'essai prélevée à travers un entonnoir sec dans un matras de 100 ml de capacité. Eliminer ensuite par lavage les particules du corps, restées sur le verre et dans l'entonnoir; les mettre dans le même matras. Sans sortir l'entonnoir, ajouter goutte à goutte une solution diluée (1 : 1) de HCl en chauffant légèrement et en mélangeant le contenu du matras afin d'accélérer la dissolution de $CaCO_3$. Quand tout $CaCO_3$ sera dissout dans l'acide, verser par le même entonnoir la solution obtenue dans un matras jaugé de 250 ml de capacité; le laver plusieurs fois (ainsi que l'entonnoir) avec de l'eau distillée. Laver à la fin l'extérieur du tube de l'entonnoir (les gouttelettes de solution ont pu y rester lors de la dissolution de la prise d'essai); diluer après refroidissement le liquide du matras avec de l'eau jusqu'à ce que le contenu atteigne le repère.

Après avoir soigneusement mélangé, prélever à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25,00 ml) de la solution obtenue et l'introduire dans un matras conique; ajouter 10 ml de solution de $H_2C_2O_4$ à 5 %, 60-70 ml d'eau et 1-2 gouttes de méthylorange. Chauffer le liquide jusqu'à 70-80° et y ajouter goutte à goutte (1 à 2 gouttes par seconde) en mélangeant constamment une solution de NH_4OH à 10 %, diluée deux fois son volume avec de l'eau, jusqu'à disparition de la coloration rose de la solution*. Poser ensuite le matras dans un bain-marie ou un bain de sable et laisser la précipitation s'opérer entièrement.

Après refroidissement, transférer le précipité sur un filtre et le laver à l'eau froide. Le mieux est de filtrer à travers un creuset filtrant en verre (n° 4), mais on peut également se servir d'un filtre en papier (ruban bleu). Il n'est pas nécessaire de s'efforcer de transférer entièrement le précipité du matras sur le filtre : il est plus commode de procéder à la dissolution ultérieure du précipité à l'intérieur du matras : aussi moins il y aura de précipité passant sur le filtre, mieux cela vaudra. Si le filtrat est trouble, il est indispensable de le chauffer pendant un certain temps et, après refroidissement, de le filtrer à nouveau à travers le même filtre.

A la fin du filtrage, laver plusieurs fois le filtrat dans le matras et sur le filtre avec l'eau froide distillée afin d'éliminer l'excès des ions $C_2O_4^{--}$ utilisés lors de la précipitation. Si ces ions ne sont pas entièrement éliminés, il faudra encore utiliser une certaine quantité de permanganate pour les oxyder, et le résultat de l'analyse sera surestimé. Toutefois, il est également impossible de laver avec un trop grand volume d'eau parce que cela provoquerait une perte sensible due à la dissolution du précipité de CaC_2O_4. L'obtention d'une réaction négative à l'ion Cl^- en faisant agir une solution de $AgNO_3$ ou

---

* Pour avoir des éclaircissements sur les conditions de précipitation de CaC_2O_4, voir § 43.

de $Hg_2(NO_3)_2$ sur une portion des eaux de lavage, acidulée par HNO_3, peut servir d'indice de fin de lavage. Diluer* le précipité lavé dans une solution chaude de H_2SO_4 à 10 % (du volume). Si l'on a procédé au filtrage à travers un filtre en papier, percer d'abord le filtre à l'aide d'une baguette de verre et laver le précipité qui se trouve sur le filtre, en le faisant descendre à l'intérieur du matras, par une quantité minime d'eau chaude projetée d'une pissette. Laver ensuite soigneusement toute la surface du filtre avec 70-100 ml de H_2SO_4 chaud à 10 %, en le déversant par un mince filet le long d'une baguette de verre. Laver finalement 2 à 3 fois le filtre avec de l'eau chaude. Chauffer légèrement le contenu du matras jusqu'à dissolution complète du précipité.

Le précipité de CaC_2O_4 se dissout dans H_2SO_4 avec formation d'une quantité équivalente de $H_2C_2O_4$. Après avoir chauffé la solution jusqu'à 70-80°, titrer l'acide oxalique par le permanganate de potassium.

Calculs. Supposons qu'on a utilisé pour le titrage 24,60 ml de solution 0,02025 N de $KMnO_4$. On en déduit que le précipité obtenu avec 25,00 ml de solution étudiée contenait

$$\frac{0{,}02025 \cdot 24{,}60}{1000} \text{ équivalent-g de } CaC_2O_4$$

L'équivalent-gramme de CaC_2O_4 est égal à $^1/_2$ molécule-gramme de ce corps étant donné que l'ion de $C_2O_4^{--}$ perd deux électrons lors du titrage par le permanganate:

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2$$

$^1/_2$ mole de CaC_2O_4 contient $^1/_2$ atome-gramme de Ca, c'est-à-dire 20,04 g. Donc, la quantité de Ca^{++} dans 25 ml de solution étudiée est égale à:

$$\frac{0{,}02025 \cdot 24{,}60 \cdot 20{,}04}{1000} = 0{,}009982 \text{ g}$$

Dans 250 ml, cela représente $0{,}009982 \cdot 10 = 0{,}09982$ g de Ca. Il reste à calculer quel pourcentage de la prise d'essai représente la quantité trouvée de Ca.

§ 92. Dosage du manganèse dans l'acier (fonte)

Dans tous les exemples de dosages manganimétriques susmentionnés, la solution étalon était une solution de $KMnO_4$ à l'aide de laquelle on titrait tel ou tel réducteur. Dans la méthode, décrite ci-des-

* La dissolution de CaC_2O_3 dans H_2SO_4 est relativement difficile à obtenir. Pour cette raison, on recommande parfois lors du titrage d'introduire le filtre lavé dans la solution à titrer. Toutefois, en agitant la solution, le papier de certaines espèces se fragmente facilement en flocons séparés et est oxydé par $KMnO_4$, ce qui provoque une erreur d'analyse.

sous, du dosage du manganèse dans l'acier, la fonte et d'autres corps, il faut, après dissolution de la prise d'essai dans des acides, oxyder les ions Mn^{++} en anions MnO_4^-, après quoi on doit titrer la solution framboise violet obtenue par une solution de réducteur, et ceci jusqu'à décoloration.

On utilise à titre d'oxydant une solution de persulfate d'ammonium, dont le potentiel d'oxydation normal (E_0 + 2,01 V) est supérieur au potentiel d'oxydation normal du couple MnO_4^-/Mn^{++} en milieu acide (+1,51 V). La réaction a lieu en présence de catalyseur ($AgNO_3$), les substances en question étant chauffées:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

En l'absence de catalyseur, il se forme à la place de $HMnO_4^-$ un précipité brun de $MnO(OH)_2$.

L'acide permanganique formé est généralement titré par une solution d'arsénite de sodium* Na_3AsO_3. Cette réaction évolue de manière complexe étant donné qu'outre les ions Mn^{++} il se forme également des composés du manganèse tri- et tétravalent, dont les quantités relatives dépendent des conditions de l'expérience. A première vue, il peut sembler que cette évolution non stœchiométrique de la réaction, qui se trouve à la base du calcul des résultats d'analyse, doit rendre de toute façon impossible l'utilisation de cette réaction. En réalité, cela ne se passe pas ainsi. La méthode examinée est couramment employée en pratique et donne de bons résultats. Toutefois, la condition indispensable d'utilisation de cette réaction est le *respect absolu des conditions identiques de l'expérience, qui doivent être strictement les mêmes que celles que l'on observait lors de la détermination du titre de la solution étalon d'arsénite de sodium*. A conditions égales, la quantité de Na_3AsO_3, dépensée pour le titrage de $HMnO_4$, doit être proportionnelle à la teneur de la prise d'essai d'acier en manganèse et ceci malgré la complexité d'évolution de la réaction qui a été évoquée ci-dessus. Evidemment, on doit déterminer le titre de la solution étalon d'après un échantillon normalisé (p. 237) d'acier ayant une teneur exactement connue en manganèse, et l'exprimer par rapport à ce dernier.

Supposons, par exemple, qu'on a prélevé une prise d'essai de d grammes d'acier, contenant p % de manganèse. En procédant à l'analyse ainsi que cela est décrit ci-dessous, on a trouvé que pour le titrage de l'acide permanganique obtenu par suite de l'action de $(NH_4)_2S_2O_8$, on a utilisé V ml de la solution étalon d'arsénite.

---

* Pour préparer la solution d'arsénite de sodium, on dissout 5,1—5,2 g de Na_2CO_3 dans 100 ml d'eau. On ajoute à la solution obtenue 1,70 g de sesquioxyde d'arsenic As_2O_3 (*poison!*) et l'on chauffe la solution jusqu'à ébullition. Après dissolution de tout As_2O_3, on dilue la solution par de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 5 l et on mélange.

Trouvons le titre de Na_3AsO_3 par rapport au manganèse ($T_{Na_3AsO_3/Mn}$). Pour cela, calculons d'abord la quantité de manganèse dans la prise d'essai. Elle est égale à $(d \cdot p)$: 100 g. Pour calculer la quantité de manganèse qui correspond à 1 ml de solution étalon, il faut diviser la quantité trouvée de ce métal par le volume de la solution d'arsénite. Par conséquent, la teneur en manganèse sera :

$$T_{Na_3AsO_3/Mn} = \frac{d \cdot p}{100V} \text{ g/ml de Mn} \qquad (1)$$

L'équation (1) peut évidemment servir aussi pour le calcul des résultats des analyses faites d'après la méthode examinée avec cette unique différence que dans ce cas la quantité inconnue est p, alors que le titre de la solution étalon par rapport au manganèse est connu. Par conséquent :

$$p = \frac{T_{Na_3AsO_3/Mn}}{d} \cdot 100\ \% \qquad (2)$$

Pour la dissolution de la prise d'essai d'acier, on utilise un mélange d'acides sulfurique, nitrique et phosphorique*. L'acide nitrique oxyde les ions Fe^{++} en ions Fe^{+++} et détruit les carbures (en particulier, le carbure de manganèse), tandis que l'acide phosphorique fixe les ions colorés Fe^{+++} en un complexe incolore, $[Fe(PO_4)_2]^{---}$. En outre, la présence d'acide phosphorique accroît la stabilité de $HMnO_4$ en prévenant dans une notable mesure la décomposition de ce dernier avec formation d'un précipité de $MnO(OH)_2$ et dégagement d'oxygène.

La présence de cobalt dans l'acier, ainsi que celle de chrome en grandes quantités (> 2 %) gênent le dosage. Dans le premier cas, la fixation du point équivalent lors du titrage devient impossible à cause de la présence d'ions CO^{++} de coloration rose; dans le deuxième cas, cette fixation est rendue très difficile par la formation sous l'action de $(NH_4)_2S_2O_8$ d'ions $Cr_2O_7^{--}$:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 7H_2O = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Pour ces raisons, il est plus difficile de déceler à la fin du titrage le passage de la coloration du rose au jaune.

Mode opératoire. Placer la prise d'essai précise ($\sim$ 0,2-0,3 g) d'acier (fonte) dans un matras conique de 350 ml de capacité et la dissoudre, en chauffant avec précaution sous tirage, dans 12 à 15 ml de mélange d'acides. Quand cessera le dégagement des oxydes bruns de l'azote (ce qui a lieu, dans la plupart des cas, après 10-15 minu-

* On ajoute *avec précaution* à 500 ml d'eau, par un filet de liquide très fin, tout en mélangeant, 125 ml de H_2SO_4 de densité relative 1,84. Après refroidissement, on y verse 100 ml de H_3PO_4 de densité relative 1,70 et 275 ml de HNO_3 de densité relative 1,40.

tes de chauffage), diluer la solution par 50 ml d'eau chaude, ajouter 5 ml de solution de $AgNO_3$ à 1 % et 5 à 7 ml de solution de $(NH_4)_2S_2O_8$ à 20 %. Chauffer ensuite la solution jusqu'à faible ébullition et la faire bouillir pendant 30 à 40 s, *pas plus*, sinon une partie de $HMnO_4$ peut se décomposer avec dépôt d'un précipité de $MnO(OH)_2$. Pour terminer la réaction, laisser la solution reposer pendant 3 à 4 mn, ensuite la faire immédiatement refroidir le plus fortement possible sous un robinet. Titrer la solution froide par une solution étalon d'arsénite jusqu'à décoloration ou jusqu'à passage de la coloration rose au jaune* (au cas où il y a du chrome dans l'acier). Il faut titrer *le plus vite possible* parce que le persulfate d'ammonium qui existe dans la solution continue, bien que lentement (grâce à la basse température), à oxyder le manganèse, qui a été réduit lors du titrage, en le faisant retourner à l'état de $HMnO_4$.

Si le titrage n'a pas été fait avec suffisamment de précision ou s'il a été exécuté trop lentement, il faut le répéter. Pour cela, on ajoute à la solution titrée encore 3-5 ml de solution de $(NH_4)_2S_2O_8$, on réchauffe jusqu'à l'entrée en ébullition, on procède ensuite au dosage comme pour la première fois.

Après avoir déterminé le volume utilisé pour le titrage de la solution étalon d'arsénite (V), trouver d'après la formule (2) le pourcentage recherché du manganèse dans l'acier.

CHROMATOMÉTRIE

§ 93. Caractéristiques générales de la méthode

A la base de la chromatométrie il y a les réactions d'oxydation dues à l'ion dichromate. L'action oxydante de cet ion est due au passage des anions $Cr_2O_7^{--}$ qui contiennent le chrome hexavalent en cations Cr^{+++}:

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e = Cr^{+++} + 7H_2O$$

On voit d'après cette équation que si l'on utilise pour l'oxydation le dichromate de potassium, l'équivalent-gramme de $K_2Cr_2O_7$ est égal à $^1/_6$ M, c'est-à-dire à 294,2 : 6 = 49,03 g. Etant donné que la réduction des ions $Cr_2O_7^{--}$ en ions Cr^{+++} se produit avec dépense des ions H^+, le titrage chromatométrique doit avoir lieu en milieu acide.

Le potentiel d'oxydation du couple $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$ (+1,36 V) est quelque peu plus faible que celui du couple MnO_4^-/Mn^{++} (+1,51 V).

* La solution peut virer au jaune également par suite de la formation des composés du manganèse appartenant aux degrés d'oxydation intermédiaires.

Cette circonstance est très importante parce qu'elle permet de titrer par le dichromate de potassium en milieu d'acide chlorhydrique sans craindre que le dichromate oxyde les ions Cl^-, car le potentiel d'oxydation du couple $Cl_2/2Cl^-$ (+1,36 V) est pratiquement égal au potentiel du couple $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$. Toutefois, pour des concentrations en HCl supérieures à 2 N, ainsi que lors de l'ébullition, le dichromate oxyde les ions Cl^- en Cl_2.

Le dichromate de potassium a encore, par rapport au permanganate de potassium, les avantages suivants:

1. Il est facile d'obtenir un corps chimiquement pur, correspondant strictement à la formule $K_2Cr_2O_7$, par recristallisation à partir d'une solution aqueuse suivie d'un séchage à 200°. Pour cette raison, la solution étalon de dichromate peut être préparée en dissolvant la prise d'essai précise d'un sel chimiquement pur et en diluant ensuite jusqu'à obtention d'un volume déterminé.

2. La solution de $K_2Cr_2O_7$ conservée dans un récipient fermé, est extrêmement stable. Elle n'est pas décomposée même lors de l'ébullition dans une solution acidulée. Aussi, le titre de $K_2Cr_2O_7$ n'est pas modifié au cours du stockage. On peut également se servir de la solution de $K_2Cr_2O_7$ quand il faut procéder à l'oxydation tout en chauffant.

Le défaut de $K_2Cr_2O_7$ en tant qu'oxydant est qu'au cours du titrage il se forme des ions Cr^{+++} qui donnent à la solution une coloration verte rendant plus difficile la fixation du point équivalent.

On utilise généralement la diphénylamine en qualité d'indicateur dans la méthode de chromatométrie; elle fait partie des indicateurs d'oxydo-réduction (§ 82). On propose de la remplacer par l'acide diphénylamine-sulfonique sous forme de sel de sodium ou de baryum. Cet indicateur se dissout dans l'eau mieux que la diphénylamine et a un passage très brutal de coloration depuis l'incolore au rouge-violet en passant par le vert. On peut également utiliser l'acide phénylanthranilique (p. 380).

Avant d'employer dans l'analyse les indicateurs d'oxydo-réduction, on procédait au titrage chromatométrique du fer-(II) avec l'indicateur extérieur, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Ce qui distingue les indicateurs extérieurs des indicateurs intérieurs c'est qu'on ne les introduit pas dans la solution à étudier, mais qu'on les utilise pour les essais goutte à goutte pour déceler la présence de l'ion à doser. Ainsi, dans le cas considéré $K_3[Fe(CN)_6]$ est, comme on le sait, un réactif de l'ion Fe^{++} avec lequel il forme un précipité bleu foncé, le bleu de Turnbull:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Lors du titrage avec $K_3[Fe(CN)_6]$ les gouttes de cet indicateur sont placées sur une plaque de porcelaine (ou de verre)*.

* Il convient de placer sous la plaque de verre une feuille de papier blanc in que la coloration apparaisse de manière plus nette.

On prélève des prises d'essai de la solution à titrer à l'aide d'un petit tube en verre avec un bout ayant forme d'un capillaire effilé; on les mélange avec des gouttes du réactif. On peut également verser des gouttes de la solution à titrer sur du papier-filtre imprégné par une solution de réactif et séché ensuite.

Lors du premier titrage, on fait des essais goutte à goutte après addition de chaque 1-2 ml, jusqu'à ce que cesse le bleuissement de la goutte, dû à l'action de $K_3[Fe(CN)_6]$. Après avoir approximativement déterminé le volume nécessaire de la solution de $K_2Cr_2O_7$, on prélève les prises d'essai, lors du deuxième titrage, seulement vers la fin du titrage, en prenant les gouttes après chaque addition de 0,1-0,2 ml. Lors du troisième titrage, on détermine définitivement le volume exact de la solution de $K_2Cr_2O_7$, utilisé pour la réaction. L'erreur, commise par suite du prélèvement d'une partie de la solution pour les essais goutte à goutte, est ramenée ainsi jusqu'à une quantité négligeable dont on peut ne pas tenir compte. Le titrage avec les indicateurs extérieurs est moins commode qu'avec les indicateurs intérieurs; pour cette raison, on ne se sert des indicateurs extérieurs qu'en l'absence de ces derniers ou pour le titrage de solutions troubles ou colorées, quand les indicateurs intérieurs sont inutilisables.

Le plus important est d'appliquer la chromatométrie pour le dosage du fer dans les minerais, les laitiers, les alliages et les corps semblables. Lors de la dissolution de ces corps, le fer est obtenu dans la plupart des cas (ne fût-ce que partiellement) sous forme d'ions Fe^{+++} qui doivent être réduits en Fe^{++} avant le titrage. On procède à cette réduction de la même manière que cela a été décrit dans le cas du dosage manganimétrique de Fe^{+++} (§ 89), c'est-à-dire par action d'une solution de $SnCl_2$, suivie d'une oxydation de l'excès de ce corps par une solution de $HgCl_2$. On réduit également souvent le fer par action des métaux ou de leurs amalgames. Dans ce but, le plus commode est d'utiliser le zinc métallique qui réagit avec les ions Fe^{+++} d'après l'équation:

$$2Fe^{+++} + Zn = 2Fe^{++} + Zn^{++}$$

Il est très facile d'éliminer mécaniquement un excès de métal, par exemple par filtration de la solution à travers le coton.

Ces derniers temps, on procède couramment à la réduction de différents corps par des amalgames solides ou liquides de métaux (zinc, cadmium, plomb, bismuth).

Pour la réduction il est très commode de se servir d'un amalgame solide de zinc, contenu dans une petite colonne spéciale, appelée *réducteur* (fig. 58).

Dans la partie inférieure du réducteur *1* on place une plaque en porcelaine qui forme grille. On pose sur cette plaque une couche d'amiante fibreuse et verse presque jusqu'en haut de l'amalgame de zinc, contenant 20 à 40 % de cet élément (diamètre des grains de 1,5 à 2 mm), ou bien des copeaux de zinc, traités par une solution de $HgCl_2$ à 2 %.

Lors du dosage on réunit le matras *2* avec une pompe à vide et on lave le réducteur avec 150-200 ml de H_2SO_4 dilué à 5 %. Ensuite, après avoir déversé le liquide contenu dans le matras, on fait passer à travers le réducteur la solution à étudier*, froide et acidulée, et dont le volume doit être égal à 100-150 ml.

* L'acidité de cette solution doit être de l'ordre de 0,5 N à 5 N.

La vitesse du transvasement ne dépasse pas 75 ml par minute. Il faut veiller à ce que le niveau du liquide dans le réducteur ne s'abaisse pas en dessous du bord supérieur de la couche d'amalgame, étant donné que la pénétration d'air dans le réducteur peut entraîner une erreur.

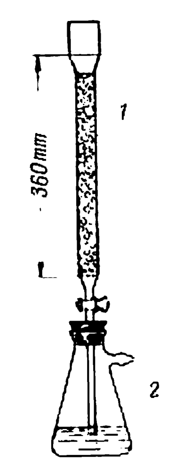


Fig. 58. Réducteur: 1 — réducteur; 2 — matras

Quand toute la solution de sel de fer a passé à travers le réducteur, on lave le récipient où se trouvait cette solution par trois portions d'une solution de H_2SO_4 à 2,5 % (25 ml dans chaque portion). On réunit les eaux de lavage à la solution qui vient de passer à travers le réducteur, en ayant soin de ne verser la portion suivante qu'après que la portion précédente a entièrement traversé le réducteur. Finalement, on lave le réducteur à fond par trois portions d'eau pure, de 25-35 ml chacune.

Après avoir séparé le matras du réducteur et lavé au-dessus du matras l'extrémité du tube du réducteur, on vérifie l'intégralité de la réduction de Fe^{+++} en mélangeant sur la plaque en porcelaine une goutte de solution avec une goutte de NH_4CNS (il ne doit pas apparaître de coloration rose). On titre ensuite la solution par le dichromate de potassium ou le permanganate de potassium.

Au lieu de métaux ou d'amalgames solides, on peut utiliser des amalgames liquides qui ont une réactivité considérablement plus forte; aussi emploie-t-on moins de métal dans ce cas. En outre, grâce aux amalgames liquides, le nombre des métaux que l'on peut utiliser pour la réduction augmente sensiblement. A son tour, cette circonstance donne la possibilité de choisir un métal de façon qu'il ne réduise parmi le mélange des oxydants présents dans la solution qu'un seul, le plus fort, sans toucher aux autres (titrage sélectif).

§ 94. Détermination de la teneur en fer d'un minerai ferrifère

Examinons à titre d'exemple des dosages chromatométriques la détermination de la teneur en fer d'un minerai ferrifère.

Préparation d'une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$. Contrairement à la plupart des cas que nous avons rencontrés précédemment, où l'on a utilisé des solutions de normalité déterminée, préparons une solution empirique de $K_2Cr_2O_7$ (p. 244) d'une concentration telle que 1 ml de cette solution corresponde exactement* à 0,0025 g de Fe. Calculons quelle est la prise d'essai de $K_2Cr_2O_7$ qu'il faut prélever pour préparer 250 ml de cette solution.

L'équivalent-gramme de $K_2Cr_2O_7$ est égal à $^1/_6$ *M* (§ 93), c'est-à-dire à 49,03 g, tandis que l'équivalent-gramme de fer est égal à 55,85 g. Un litre de solution de $K_2Cr_2O_7$ doit correspondre à $0,0025 \cdot 1000 = 2,5$ g de Fe, et 250 ml à 0,6250 g de Fe. Etablissons

---

* Cette concentration de $K_2Cr_2O_7$ est généralement utilisée lors de l'analyse de minerais.

la proportion:

55,85 g de Fe sont équivalents à 49,03 g de $K_2Cr_2O_7$
0,6250 — — Fe — — — x — — $K_2Cr_2O_7$

d'où

$$x=\frac{0{,}6250\cdot 49{,}03}{55{,}85}=0{,}5488 \text{ g}$$

Après avoir pesé sur une balance analytique exactement 0,5488 g de sel, deux fois recristallisé et séché à 200°, transférer quantitativement cette prise d'essai dans un matras jaugé de 250 ml de capacité; après dissolution du $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau, diluer la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère et la mélanger soigneusement. Le titre de cette solution d'après le fer est égal à*:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe}=0{,}002500 \text{ g/ml}$$

Mode opératoire. Prendre une prise d'essai de 0,1 g du minerai étudié sur un verre de montre. La verser avec précaution dans un matras de 100 ml de capacité par un entonnoir sec, peser ensuite de nouveau le verre de montre avec les restes du corps. Traiter la prise d'essai par 10-15 ml de HCl concentré, en s'efforçant de laver entièrement avec HCl les particules du minerai restées dans l'entonnoir. Chauffer modérément le contenu du matras à un bain de sable jusqu'à ce que les particules foncées du minerai, se trouvant sur le fond du matras, disparaissent et qu'il ne reste qu'un précipité blanchâtre d'acide silicique. Ne pas laisser bouillir le contenu du matras vu que, dans ce cas, il peut se produire une volatilisation partielle de $FeCl_3$.

Quand la dissolution sera terminée, réduire les ions Fe^{+++} en Fe^{++}. Pour cela, après avoir incliné le matras, y déposer avec précaution quelques fragments de zinc** métallique granulé, placer un entonnoir dans le col du matras (pour éviter les projections de gouttelettes) et faire bouillir la solution jusqu'à disparition complète de la coloration jaune; c'est l'indice d'intégralité de la réduction*** des ions Fe^{+++} en Fe^{++}.

Après décoloration, *refroidir bien la solution sous un robinet*, laver les gouttelettes de liquide qui se trouvent dans l'entonnoir en les

* Si la prise d'essai n'est pas exactement égale à 0,5488 g de $K_2Cr_2O_7$, calculer à partir de celle que l'on a prélevée en fait, le titre de la solution par rapport au fer $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ avec une précision de 4 chiffres significatifs et se servir de ce titre lors des calculs ultérieurs.

** Le zinc utilisé ne doit pas contenir d'impuretés qui puissent être titrées par $K_2Cr_2O_7$.

*** Si le zinc est entièrement dissous, mais la coloration jaune n'a pas disparu, il convient d'ajouter encore une certaine quantité de zinc. S'il se forme un précipité blanc (trouble) de sels basiques du zinc, il est indispensable d'ajouter HCl pour dissoudre ces sels.

entraînant dans le matras et enlever l'entonnoir. Placer dans ce dernier (sans la serrer) une petite boule de ouate et filtrer à travers cette ouate la solution en direction d'un grand matras conique d'une capacité de 500-700 ml (afin de retenir les petits morceaux de zinc qui n'ont pas réagi). Laver plusieurs fois soigneusement le petit matras, l'entonnoir et l'ouate avec de l'eau distillée, ensuite diluer la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 300-400 ml. Cela se fait afin que le sel de chrome-(III), obtenu lors de la réaction

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl = 2CrCl_2 + 2KCl + 6FeCl_3 + 7H_2O$$

empêche le moins possible la fixation du point équivalent du titrage par sa coloration verte.

Ainsi que cela a été expliqué en détail au § 82, il est indispensable de procéder au titrage de Fe^{++} avec la diphénylamine en présence de H_3PO_4 qui fixe les ions Fe^{+++}, formés lors de la réaction, en un complexe $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ et, par cela même, abaisse le potentiel d'oxydation de la solution. C'est seulement à cette condition que le changement de coloration de l'indicateur se produira dans les limites du saut de potentiel sur la courbe de titrage. En outre, il faut créer une acidité assez élevée de la solution. A ces fins, ajouter à la solution étudiée 25 ml de mélange d'acide spécial* (H_3PO_4 et H_2SO_4). Ajouter ensuite 1-2 gouttes de solution de diphénylamine (mais pas plus !**) et titrer la solution par la solution préparée de $K_2Cr_2O_7$, en versant cette dernière peu à peu jusqu'à apparition d'une coloration*** bleu-violet stable.

Calculs. En multipliant le nombre de millilitres de la solution de $K_2Cr_2O_7$, utilisés lors du titrage, par le titre de cette solution d'après le fer, on trouve la quantité de ce métal, contenue dans la prise d'essai prélevée. On calcule ensuite la teneur en fer du minerai, exprimée en p. cent.

---

* On dissout *avec précaution* 150 ml de H_2SO_4 (densité relative 1,84) dans 500 ml d'eau distillée. Après refroidissement, on ajoute 150 ml d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (densité relative 1,70) et on dilue le mélange avec de l'eau jusqu'à ce qu'il atteigne le volume de 1 litre.

** Solution de diphénylamine dans H_2SO_4 concentré (densité relative 1,84). Il ne faut pas prendre plus de diphénylamine qu'il n'est indiqué étant donné qu'en cas de concentration plus forte et d'une acidité insuffisante, ainsi que d'un titrage très lent, l'indicateur subit une autre sorte de transformation chimique qui entraîne l'apparition d'une coloration verte à la place de la teinte bleu-violet (en cas d'excès de $K_2Cr_2O_7$). Si cela s'est produit, on estime que le dosage n'est pas réussi et qu'il faut le recommencer.

*** La coloration qui apparaît d'abord vers la fin du titrage disparaît assez rapidement grâce à l'action de la forme oxydée de l'indicateur avec les ions Fe^{++} qui existent encore dans la solution, ceci sous l'influence d'un excès local de $K_2Cr_2O_7$. Pour cette raison, il faut chercher à obtenir une coloration de la solution tout à fait stable.

IODOMÉTRIE

§ 95. Caractéristiques générales de la méthode

L'iode libre, comme les autres halogènes, est capable d'enlever des électrons aux corps qui les cèdent facilement (réducteurs) et, pour cette raison, il est un oxydant. Les ions I^- cèdent aisément des électrons sous l'influence des substances susceptibles de les gagner (c'est-à-dire des oxydants); les ions I^- se conduisent alors en réducteur.

La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur des phénomènes d'oxydo-réduction liés à la transformation de l'iode élémentaire en ions I^-, ou inversement:

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$$

Le potentiel d'oxydation normal du couple $I_2/2I^-$ est relativement faible, il est égal à $+0,54$ V. Il s'ensuit que, contrairement aux oxydants utilisés ($KMnO_4$ et $K_2Cr_2O_7$), I_2 libre est un oxydant relativement faible. Au contraire, les ions I^- sont un réducteur relativement plus fort que les ions Cr^{+++} et Mn^{++}.

La position du couple $I_2/2I^-$ qui se trouve environ au milieu du tableau* des potentiels d'oxydation montre que: a) il existe une série de réducteurs susceptibles d'être oxydés par de l'iode libre (tous les réducteurs se trouvant dans la troisième colonne du tableau au-dessus du couple $I_2/2I^-$, c'est-à-dire ceux qui ont $E_0 < +0,54$ V); b) il existe également une série d'oxydants susceptibles d'être réduits par les ions I^- (c'est le cas de tous les oxydants se trouvant dans la première colonne du tableau en dessous du couple $I_2/2I^-$ et qui ont $E_0 > +0,54$ V).

Cela crée la possibilité d'une double utilisation des propriétés d'oxydo-réduction du couple $I_2/2I^-$ au cours de l'analyse volumétrique, c'est-à-dire pour le dosage des réducteurs en les oxydant par une solution d'iode, et pour le dosage des oxydants en les réduisant par les ions I^-.

Examinons les deux groupes des dosages iodométriques.

Dosage des réducteurs. Si l'on agit sur une solution de thiosulfate de sodium par l'iode libre, il se produit la réaction suivante:

$$\underset{(+0,08\ V)}{2Na_2S_2O_3} + I_2 = \underset{(+0,54\ V)}{2NaI} + Na_2S_4O_6$$

Le composé $Na_2S_4O_6$ qui se forme alors, appelé tétrathionate de sodium, est un sel de l'acide tétrathionique $H_2S_4O_6$. Sous sa forme ionique, cette réaction importante de la méthode iodométrique est

$$2S_2O_3^{--} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{--}$$

* Voir *Appendice VI*, p. 579.

D'après cette équation on voit que deux ions thiosulfate $S_2O_3^{--}$, ayant en tout 4 électrons excédentaires, se transforment en un seul ion tétrathionate $S_4O_6^{--}$ qui ne possède en tout que 2 électrons excédentaires*.

Par conséquent, 2 ions $S_2O_3^{--}$ cèdent à la molécule I_2 deux électrons conformément au schéma:

$$2S_2O_3^{--} - 2e = S_4O_4^{--}$$

L'équivalent-gramme de thiosulfate de sodium est égal à $2M : 2$, c'est-à-dire à M, ou à 248,2 g (conformément à la formule $Na_2S_2O_3 \times \times 5H_2O$). L'équivalent-gramme de l'iode est égal à l'atome-gramme de I_2 (c'est-à-dire à 126,9 g) car chaque atome de l'iode, étant réduit à l'état d'ion I^-, reçoit un électron.

Lors du titrage d'une solution de $Na_2S_2O_3$ par une solution d'iode, la coloration brun foncé qui lui est propre disparaît instantanément. Quand tout $Na_2S_2O_3$ sera oxydé, une seule goutte excédentaire de la solution d'iode colorera le liquide titré en jaune pâle. Par conséquent, dans ce cas, tout comme dans la manganimétrie (§ 82), on peut titrer sans indicateur. Toutefois, la coloration de l'iode, obtenue à la fin du titrage, est faible et cela rend difficile la fixation du point équivalent. Pour cette raison, il est beaucoup plus commode d'utiliser à titre d'indicateur un réactif sensible à l'iode, c'est-à-dire une solution d'amidon qui fournit avec l'iode un composé d'adsorption de couleur bleue intense. Dans le cas du titrage en présence d'une solution d'amidon, la réaction est considérée comme terminée lorsqu'une seule goutte d'iode ajoutée à la solution donne à cette dernière une coloration bleue qui ne disparaît plus. On peut également titrer une solution d'iode par le thiosulfate jusqu'à décoloration de la solution bleue, due à l'addition d'une seule goutte de ce sel. Seulement, il faut dans ce cas *ajouter la solution d'amidon tout à la fin du titrage*, quand il reste très peu d'iode et que la solution à titrer a une coloration faible (jaune paille). Si l'on ajoute l'amidon avant ce moment, quand il y a encore beaucoup d'iode dans la solu

---

* Sous forme développée, on peut représenter cette équation de la manière suivante:

```
O     ONa                        O     ONa
 \\  /                            \\  /
   S                                S
 //  \                            //  \
O     S | Na      |              O     S
        |     + I2| = 2NaI +           |
O     S | Na      |              O     S
 \\  /                            \\  /
   S                                S
 //  \                            //  \
O     ONa                        O     ONa
```

2 molécules de $Na_2S_2O_3$ | 1 molécule de $Na_2S_4O_6$

tion, le composé d'iode et d'amidon qui se forme en grande quantité réagit lentement avec le thiosulfate; pour cette raison, il est facile de surtitrer la solution.

Connaissant la normalité de la solution d'iode et les volumes des solutions d'iode et de thiosulfate, utilisés pour le titrage, on peut trouver la normalité et le titre du thiosulfate. Inversement, si on connaît la normalité ou le titre d'une solution de $Na_2S_2O_3$, on peut calculer la normalité et le titre d'une solution d'iode.

On détermine de manière analogue une série d'autres réducteurs, capables de réduire I_2 en ions I^-. Tels sont, par exemple, les sels de H_2SO_3, H_3AsO_3 et $HSbO_3$, H_2S libre, $SnCl_2$ et d'autres corps. Citons les équations des réactions qui se déroulent au cours du titrage de ces composés par l'iode* ($E_{0\ I_2/2I^-} = +0{,}54$ V):

$$\underset{(+0{,}17\ V)}{SO_3^{--}} + I_2 + H_2O = SO_4^{--} + 2I^- + 2H^+$$

$$\underset{(+0{,}57\ V)}{AsO_3^{---}} + I_2 + H_2O = AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$

$$\underset{(+0{,}14\ V)}{H_2S} + I_2 = \downarrow S + 2I^- + 2H^+$$

$$\underset{(+0{,}15\ V)}{Sn^{++}} + I_2 = Sn^{++++} + 2I^-$$

etc.**.

Dosage des oxydants. Etant donné que lors du dosage des réducteurs on titre à l'aide d'une solution d'iode, il est naturel de s'attendre à ce que lors du dosage des oxydants, basé sur leur réduction par les ions I^-, on doive avoir recours au titrage par une solution de KI. Toutefois, en réalité, on ne peut procéder à un tel titrage parce qu'il est impossible de fixer ainsi le point équivalent. En effet, lorsqu'on titre par une solution de KI un oxydant quelconque, par exemple $K_2Cr_2O_7$, la fin de la réaction

$$\underset{(+1{,}36\ V)}{K_2Cr_2O_7} + 6KI + 14HCl = \underset{(+0{,}54\ V)}{3I_2} + 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$

serait caractérisée par une cessation de la formation de l'iode libre. On ne peut évidemment déceler cet instant. En effet, on a indiqué ci-dessus que lorsqu'on se sert de l'amidon comme indicateur, il est facile de percevoir l'instant de l'apparition de I_2 dans la solution (bleuissement) ou l'instant de sa disparition de la solution (décoloration de la solution bleue) mais il est impossible de déceler l'instant où I_2 cesse de se former.

---

* La réaction entre AsO_3^{---} et I_2 ne se déroule dans la direction donnée qu'à condition que les ions H^+ soient fixés par addition de $NaHCO_3$ (p. 365).

** Les chiffres placés entre parenthèses représentent les valeurs de E_0 des réducteurs correspondants.

Pour cette raison, dans le cas considéré, on utilise une méthode indirecte, c'est-à-dire la méthode de substitution. On ajoute au mélange des solutions d'iodure de potassium et d'acide (pris tous les deux en quantité excédentaire) un volume exactement mesuré à la pipette de la solution de l'oxydant à doser* ($K_2Cr_2O_7$).

Pour terminer la réaction (voir l'équation citée ci-dessus), on laisse la solution reposer 5 minutes, après quoi on titre l'iode qui apparaît par le thiosulfate. Il est évident que le nombre d'équivalents-grammes de thiosulfate utilisés est égal au nombre d'équivalents-grammes d'iode, et que ce dernier nombre est égal au nombre d'équivalents-grammes de l'oxydant ($K_2Cr_2O_7$). De cette manière, bien que, lors du dosage considéré, $K_2Cr_2O_7$ et $Na_2S_2O_3$ ne réagissent pas directement entre eux, leurs quantités sont tout de même équivalentes**. Pour cette raison, on peut se servir pour le calcul de la formule ordinaire:

$$V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

Le schéma du dosage iodométrique des oxydants est le suivant:

a) KI + acide (en excédent dans le matras) + oxydant à doser mesuré à la pipette (ou bien une prise d'essai) → apparition de I_2 (au repos);

b) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ (titrage de I_2 par le thiosulfate).

Il est compréhensible que lorsque les ions H^+ ne participent pas à la réaction entre l'oxydant et KI, l'acidulation de la solution au stade (a) est inutile.

D'après ce schéma, on peut doser par un procédé iodométrique de nombreux oxydants capables d'oxyder des ions I^- en I_2. Tels sont, par exemple, Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, le chlorure de chaux $CaOCl_2$, les sels de HNO_3, l'eau oxygénée, les sels de fer-(III), les sels de cuivre-(II), etc.

Citons les équations des réactions sur lesquelles sont basés ces dosages*** :

$$\underset{(+1,07\,V)}{Br_2} + 2I^- = 2Br^- + \underset{(0,54\,V)}{I_2}$$

$$\underset{(+1,51\,V)}{2MnO_4^-} + 10I^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

$$\underset{(+1,45\,V)}{ClO_3^-} + 6I^- + 6H^+ = 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

---

* Ou bien une prise d'essai de cet oxydant, dissous dans un volume arbitraire d'eau (si l'on utilise la méthode des prises d'essai isolées).

** Le titrage direct du thiosulfate par le dichromate n'est pas utilisé, étant donné que, dans ce cas, la réaction a lieu de manière complexe, avec formation de plusieurs produits. En outre, lors de ce titrage, il serait impossible d'utiliser un réactif aussi sensible que l'amidon.

*** Entre parenthèses, on donne les valeurs de E_0 des oxydants à doser et celles du couple $I_2/2I^-$.

$$\underset{(+1,00\,V)}{2NO_2^-} + 2I^- + 4H^+ = I_2 + \uparrow 2NO + 2H_2O$$

$$\underset{(+1,77\,V)}{H_2O_2} + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

$$\underset{(+0,77\,V)}{2Fe^{+++}} + 2I^- = I_2 + 2Fe^{++}$$

Dosage des acides. Outre les dosages des réducteurs et des oxydants, qui ont été examinés ci-dessus, la méthode iodométrique est également utilisée pour le dosage des acides sur la base de la réaction

$$KIO_3 + 5KI + 6HCl = 6KCl + 3I_2 + 3H_2O$$

ou

$$\underset{(+1,09\,V)}{IO_3^-} + 5I^- + 6H^+ = \underset{(+0,54\,V)}{3I_2} + 3H_2O$$

Ainsi qu'on le voit d'après l'équation, les ions H^+ sont consommés lors de la réaction et il se dégage une quantité équivalente d'iode libre. Cet iode est titré par le thiosulfate, puis d'après le volume dépensé et la normalité de la solution, on calcule la normalité et le titre de la solution correspondante de l'acide.

D'après ce qui a été dit, on voit que la méthode iodométrique de l'analyse volumétrique a un très vaste domaine d'utilisation. Un avantage important de cette méthode est sa *grande précision* liée à la sensibilité considérable de l'indicateur employé pour ce procédé, à savoir: la solution d'amidon. En effet, la plus faible des concentrations d'iode libre qui puisse être décelée à l'aide de la réaction iode-amidon est, à la température ambiante, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ N, à condition qu'il existe dans la solution, ne fût-ce qu'une faible quantité d'ions I^- (0,001 N ou plus). Au cas où ces ions n'existent pas, la réaction est moins sensible.

Conditions de réalisation des dosages iodométriques. 1. Il est indispensable de rappeler que le potentiel du couple $I_2/2I^-$ n'est pas élevé; pour cette raison, beaucoup de réactions iodométriques sont réversibles et ne se terminent pas; c'est seulement au cas où l'on crée des conditions convenables que ces réactions se poursuivent pratiquement jusqu'à la fin.

2. Etant donné que l'iode est un corps volatil, *on procède au titrage à froid.* Cela est également indispensable parce que si la température augmente, la sensibilité de l'amidon en tant qu'indicateur diminue. Si on chauffe une solution d'amidon bleuie par addition d'une goutte d'iode, la coloration bleue disparaîtra; lors du refroidissement de la solution, cette coloration réapparaîtra.

3. *Il est impossible de procéder au titrage iodométrique en milieu fortement alcalin* vu que l'iode réagit avec les alcalis:

$$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$$

ou

$$I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

La présence d'hypoïodure (ions IO^-) ne peut être tolérée: étant donné que ce corps est un oxydant plus fort que I_2, il oxyde partiellement le thiosulfate en sulfate

$$S_2O_3^{--} + 4IO^- + 2OH^- = 4I^- + 2SO_4^{--} + H_2O$$

Plus la concentration des ions OH^- dans la solution est grande, plus importante est la quantité de thiosulfate qui se transforme en sulfate. Le calcul précis du résultat de l'analyse devient impossible à cause de cette réaction secondaire. Pour cette raison, il est indispensable de veiller à ce que le pH de la solution ne dépasse pas 9.

Dans les cas où, au cours de la réaction, il se forme des ions H^+, on est contraint de fixer ces ions afin que la réaction évolue le plus complètement possible dans le sens voulu; on obtient cela en ajoutant $NaHCO_3$ qui réagit d'après l'équation:

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3 = H_2O + \uparrow CO_2$$

Dans ce cas, la solution acquiert une réaction très faiblement alcaline (pH $\approx$ 8) qui ne gêne pas le titrage.

4. Etant donné que la solubilité de l'iode dans l'eau est faible, il est indispensable d'utiliser un excédent notable de KI lors des dosages iodométriques des oxydants. Cela favorise la dissolution de l'iode qui se dégage lors de la réaction, donnant avec KI un sel complexe $K[I_3]$ instable:

$$KI + I_2 \rightleftarrows K[I_3] \quad \text{ou} \quad I^- + I_2 \rightleftarrows [I_3]^-$$

La formation de ce composé ne gêne pas le titrage de l'iode par le thiosulfate, vu que la solution de ce composé, grâce à la réversibilité de la réaction présentée ci-dessus, contient une quantité suffisante d'iode. Ultérieurement, au fur et à mesure de l'utilisation de l'iode libre pour la réaction avec le thiosulfate, l'équilibre entre I_2 et les ions $[I_3]^-$ est détruit, et des quantités nouvelles de I_2 entrent dans la solution.

En outre, l'excès de KI favorise l'accélération de la réaction entre les ions I^- et l'oxydant à doser, ainsi que l'évolution plus complète de cette réaction dans la direction nécessaire.

L'augmentation de l'acidité de la solution, dans les cas où l'on utilise les ions H^+ lors de la réaction, agit de la même manière.

5. Malgré l'utilisation de grandes quantités de KI et d'acide, la vitesse de la réaction se déroulant entre l'oxydant à doser et les ions I^- est souvent insuffisante. Pour cette raison, on procède au titrage de l'iode qui apparaît seulement un certain temps après addition de l'oxydant.

6. Lorsqu'on laisse reposer la solution avant de commencer le titrage, on conserve le mélange réagissant dans un endroit sombre parce que la lumière accélère la réaction secondaire d'oxydation des ions I^- en I_2 par l'oxygène de l'air:

$$4I^- + 4H^+ + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$$

§ 96. Préparation des solutions étalons

Solution de thiosulfate. La sensibilité élevée de la réaction iode-amidon assure un bleuissement très net de 50 ml de solution par suite de l'addition d'une seule goutte d'une solution 0,01 N d'iode. Ceci étant, on peut préparer des solutions titrées d'iode ou de thiosulfate qui aient une normalité de 0,02 N et non de 0,01 N. Ainsi qu'on le sait (p. 219), avec la diminution de la concentration des solutions titrées, l'erreur de goutte du titrage diminue elle aussi. En outre, dans le cas considéré, la diminution de consommation de réactifs relativement chers, tels que KI et I_2, a également de l'importance.

Le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ est un corps cristallisé. Bien qu'il puisse être obtenu à l'état chimiquement pur dans des conditions convenables, il est impossible de préparer une solution titrée de thiosulfate d'après une prise d'essai exacte: le thiosulfate ne satisfait pas aux conditions exigées des substances de base (p. 236). C'est un composé relativement instable; par exemple, il réagit avec l'acide carbonique dilué dans l'eau d'après l'équation:

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + NaHSO_4 + \downarrow S$$

Pour cette raison, la normalité de la solution de thiosulfate augmente d'abord quelque peu. En effet, l'équivalent-gramme de $Na_2S_2O_3$ est égal à 1 M et l'équivalent-gramme de $NaHSO_3$ vaut $^1/_2$ M. Par conséquent, à partir de l'équivalent-gramme de $Na_2S_2O_3$, on obtient lors de la réaction décrite ci-dessus deux équivalents-grammes de $NaHSO_3$.

D'où il est clair que:

a) il n'est pas logique de prendre une prise d'essai exacte de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;

b) il faut procéder à la détermination du titre d'une solution de ce corps, non pas immédiatement, mais 10 jours après la préparation. D'ailleurs, si l'on utilise de l'eau distillée, fraîchement bouillie et refroidie, et si l'on ajoute 0,1 g de Na_2CO_3 par litre de solution* afin d'augmenter la stabilité du titre, on peut établir ce dernier au bout d'un jour après la préparation de la solution.

---

* Les ions CO_3^{--} fixent les ions H^+ de l'acide carbonique:

$$H^+ + CO_3^{--} = HCO_3$$

Il faut conserver la solution de $Na_2S_2O_3$ dans des flacons protégés contre CO_2 par un tube contenant de la chaux sodée ou de l'ascarite, comme on le fait pour les solutions de NaOH (voir, par exemple, fig. 31,*a* et fig. 55).

Par la suite, le titre de $Na_2S_2O_3$ commence à diminuer lentement; aussi est-il indispensable de le vérifier de temps à autre.

La diminution du titre se produit par suite de:

1. L'oxydation de $Na_2S_2O_3$ par l'oxygène de l'air* :

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + \downarrow 2S$$

2. La décomposition de $Na_2S_2O_3$ par des microorganismes (thiobactéries) est l'une des causes les plus importantes de l'instabilité des solutions de thiosulfate. Afin d'éviter cette décomposition, on recommande d'ajouter à titre d'antiseptique environ 10 mg d'iodure de mercure HgI_2 par litre de solution. Il convient également de bien protéger la solution contre la lumière qui favorise la multiplication des thiobactéries.

Lors de la préparation d'une solution de thiosulfate, prendre comme base de départ la valeur de son équivalent-gramme, égale à 248,2 g, et la normalité de la solution (environ 0,02), et tenir compte de toutes les indications faites ci-dessus.

La détermination du titre du thiosulfate sera décrite au § 97.

Solution d'iode. On peut préparer une solution titrée d'iode soit en partant d'une prise d'essai exacte d'iode cristallisé chimiquement pur, soit en se servant de l'iode commercial. Dans le dernier cas on détermine généralement le titre de la solution à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate.

Examinons les deux méthodes indiquées.

Préparation d'une solution d'iode d'après une prise d'essai d'iode chimiquement pur. L'iode que l'on trouve dans le commerce contient des additions de chlore, de divers composés de l'iode avec d'autres halogènes (par exemple ICl, IBr, ICl_3), ainsi que de l'eau hygroscopique. Pour purifier l'iode on se sert de ce qu'on obtient une pression des vapeurs d'iode solide, égale à la pression atmosphérique, pour une température plus basse que le point de fusion de l'iode. Pour cette raison, si l'on fait chauffer l'iode en paillettes, il se transforme en vapeur sans entrer en fusion, cette vapeur se condense avec formation de cristaux sur les parties les plus froides du récipient. Ce phénomène d'évaporation d'un corps solide sans passer par une phase liquide s'appelle *sublimation*.

Si l'on veut débarrasser l'iode de ses impuretés par sublimation, il faut préalablement les transformer en corps non volatils. Pour

* Cette réaction est accélérée en catalyse par des traces d'ions Cu^{++}.

cela, on triture l'iode commercial dans un mortier en jaspe ou en agate* avec KI ou CaO. L'oxyde de potassium absorbe l'eau en formant $Ca(OH)_2$, alors que KI forme avec les impuretés des composés halogènes de l'iode libre et de sels non volatils, par exemple:

$$ICl + KI = KCl + I_2$$
$$IBr + KI = KBr + I_2$$

etc.

Le mélange de l'iode commercial avec KI et CaO est placé dans un gobelet parfaitement sec que l'on recouvre d'un matras à fond bombé, rempli d'eau froide, et que l'on chauffe lentement sur un réchaud. De temps à autre, les cristaux d'iode qui se déposent sur la surface froide du matras sont transférés à l'aide d'une baguette de verre sur un verre de montre préalablement taré; on pèse le tout sur une balance technique. On prolonge le phénomène de sublimation jusqu'à ce qu'on obtienne une quantité d'iode sublimé, nécessaire à la préparation de la solution d'iode. Dans le cas considéré, il suffit de préparer 250 ml de solution 0,02 N d'iode. Etant donné que l'équivalent-gramme d'iode est égal à l'atome-gramme, c'est-à-dire à 126,9 g, on aura besoin de:

$$\frac{126{,}9 \cdot 0{,}02 \cdot 250}{1000} \approx 0{,}6 \text{ g de } I_2$$

En procédant à la préparation de la solution, il faut se souvenir de ce que l'iode est volatil et que ses vapeurs empoisonnent l'air du laboratoire et provoquent une corrosion des parties métalliques des appareils. Donc, toutes les opérations liées à la manipulation de l'iode, à sa sublimation, etc., doivent obligatoirement être faites sous la hotte. Il convient particulièrement de défendre contre l'action de l'iode les balances analytiques. Il n'est permis en aucun cas d'amener l'iode dans la chambre de pesée et d'autant plus d'en peser sur des balances analytiques dans des récipients ouverts.

Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, l'iode est difficilement soluble dans l'eau. On le dissout donc dans une solution concentrée de KI avec lequel il forme un composé complexe soluble de couleur rouge-brun:

$$I_2 + KI \rightleftarrows K[I_3]$$

Afin que la dissolution puisse se faire assez facilement et rapidement, il faut prendre au moins une quantité triple de KI (par rapport au poids de l'iode). En outre, lors de la pesée, il faut tenir compte de la volatilité de l'iode. Pour cette raison, il vaut mieux peser l'iode après l'avoir préalablement dissous: les solutions d'iode dans KI sont moins volatiles.

* Les mortiers en porcelaine ne sont pas commodes à cet égard, beaucoup d'iode se déposant sur leur paroi granuleuse.

Dans ce cas, procéder de la manière suivante. Peser tout d'abord dans un vase à tarer sur une balance technique environ 2-3 g de KI cristallisé et le dissoudre dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après que la solution a pris la température du milieu ambiant (lors de la dissolution de KI il se produit une absorption de chaleur), peser exactement KI sur une balance analytique après avoir refermé le vase à tarer par un couvercle. Verser ensuite sous la hotte dans le vase à tarer contenant la solution la quantité indispensable (~0,6 g) d'iode sublimé contenue dans le verre de montre et, après avoir immédiatement refermé le couvercle, peser à nouveau exactement le vase à tarer. La différence entre les résultats des deux pesées fournira la valeur de la prise d'essai d'iode. Obtenir une dissolution complète des cristaux d'iode* en mélangeant avec précaution la solution dans le vase à tarer fermé; la verser ensuite par un entonnoir dans un matras jaugé de 250 ml de capacité. Rincer soigneusement par lavage en direction de ce matras les restes d'iode se trouvant dans le vase à tarer et dans l'entonnoir; diluer la solution avec de l'eau jusqu'à ce que son niveau atteigne le repère et, après avoir refermé le matras avec un bouchon de verre, mélanger soigneusement.

Calculer comme on le fait habituellement le titre et la normalité de la solution préparée (§ 55).

P r é p a r a t i o n d'u n e s o l u t i o n à p a r t i r d e l'i o d e d u c o m m e r c e (n o n p u r i f i é). On prépare une solution à partir de l'iode non purifié de la même manière, avec cette seule différence que l'opération de sublimation de l'iode est éliminée et que l'on pèse directement ~0,6-0,7 g de l'iode du commerce sur une balance technique. Simultanément, on dissout ~2-3 g de KI dans un volume d'eau le plus faible possible. On introduit la prise d'essai d'iode dans la solution obtenue et, après dissolution, on dilue par de l'eau jusqu'à obtention d'un volume de 250 ml. On en détermine le titre d'après le thiosulfate, ainsi que cela a été décrit au § 100.

Solution d'amidon. Pour préparer une solution d'amidon, on pèse ~0,5 g de ce qu'on appelle « amidon soluble », on le triture soigneusement avec quelques millilitres d'eau froide. On verse la pâte obtenue dans 100 ml d'eau bouillante, on fait bouillir pendant environ 2 minutes (jusqu'à ce que la solution devienne transparente) et on filtre la solution à chaud. Au lieu de filtrer, on peut laisser l'amidon se déposer sur le fond du récipient, et se servir lors du titrage uniquement de la couche supérieure du liquide complètement décanté.

Il faut tenir compte de ce que les solutions d'amidon sont un excellent milieu nourricier pour les microorganismes et, par conséquent, se détériorent rapidement. On peut obtenir une solution d'amidon plus

* S'il ne se produit pas une dissolution complète, on peut, après la pesée, ajouter encore un peu de KI.

stable en lui ajoutant (au moment de la préparation) quelques milligrammes de HgI_2.

Une goutte de solution 0,02 N d'iode, ajoutée à 50 ml d'eau, confère à 2-3 ml d'une solution d'amidon une coloration bleue. Si la teinte obtenue n'est pas bleue, mais violette ou brunâtre, cela indique que l'amidon s'est détérioré et qu'il ne peut servir à titre d'indicateur.

§ 97. Détermination du titre d'une solution étalon de $Na_2S_2O_3$

On a proposé beaucoup de substances de base diverses pour la détermination du titre de $Na_2S_2O_3$, par exemple l'iode en paillettes chimiquement pur, l'iodate de potassium KIO_3, le bromate de potassium $KBrO_3$, le ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$, le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, etc. On peut également déterminer le titre de $Na_2S_2O_3$ en se servant d'une solution titrée de $KMnO_4$. Cette méthode est intéressante parce qu'elle lie l'iodométrie à la manganimétrie. Toutefois, elle est moins précise (p. 394). En pratique, on se sert le plus souvent du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

On a indiqué ci-dessus (p. 412), que le dichromate de potassium peut être obtenu à l'état chimiquement pur, correspondant exactement à sa formule, par recristallisation à partir de l'eau et par séchage à 200°. D'autre part, ce composé est très stable aussi bien à l'état solide qu'en solution. Les défauts du dichromate ne sont qu'une valeur relativement faible de l'équivalent-gramme et la formation, par suite de la réaction, des ions Cr^{+++} qui rendent difficile par leur coloration verte la fixation du point équivalent. Pour affaiblir cette coloration, on dilue fortement avec de l'eau la solution avant le titrage.

Bien que $K_2Cr_2O_7$, conformément à son potentiel d'oxydation plus élevé ($E_0 = +1,36$ V), soit capable d'oxyder directement $Na_2S_2O_3$ ($E_0 = +0,8$ V), cette réaction a toutefois lieu de manière complexe et ne peut être exprimée par une seule équation. Pour cette raison, on détermine le titre de $Na_2S_2O_3$ sur la base du principe général du dosage iodométrique des oxydants, c'est-à-dire qu'on agit d'abord sur le mélange de KI et de H_2SO_4 par un volume exactement mesuré d'une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$. Le dichromate est alors remplacé par une quantité équivalente d'iode élémentaire que l'on titre ultérieurement par la solution étudiée de thiosulfate. Voir les équations de ces réactions pp. 417 et 419.

Préparation d'une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$. Etant donné que lors de la réaction avec KI, la molécule de $K_2Cr_2O_7$ reçoit 6 électrons, l'équivalent-gramme du dichromate de potassium est égal à:

$$E_{K_2Cr_2O_7} = M : 6 = 49,03 \text{ g}$$

Il n'est pas difficile de calculer, en partant de la valeur de l'équivalent-gramme, quelle est la prise d'essai de dichromate de potassium qu'il faut prendre pour obtenir 250 ml de solution 0,02 N (environ) de dichromate de potassium.

En se servant de la méthode ordinaire, placer sur une balance analytique une prise d'essai exacte de $K_2Cr_2O_7$. La transférer quantitativement dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, dissoudre dans l'eau, diluer jusqu'à ce que la solution atteigne le repère et mélanger soigneusement. Calculer la normalité de la solution obtenue.

Titrage. Pour procéder au titrage, remplir une burette avec une solution de $Na_2S_2O_7$ et établir le niveau de liquide à zéro.

Verser dans un grand matras conique à l'aide d'une éprouvette graduée, 5-7 ml de solution de KI à 20 % et 10-15 ml de solution 2 N de H_2SO_4*. Ajouter au mélange obtenu à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25,00 ml) de la solution de $K_2Cr_2O_7$ et, après avoir recouvert le matras avec un verre de montre, afin d'éviter les pertes dues à la volatilisation de l'iode, laisser le mélange reposer pendant 5 minutes dans un endroit obscur afin de laisser la réaction se terminer.

Enlever ensuite le verre de montre et le rincer au-dessus du matras avec de l'eau distillée. Verser dans le matras encore environ 200 ml d'eau et procéder au titrage de la solution par le thiosulfate. Titrer d'abord sans indicateur. Quand la solution virera du brun foncé au jaune pâle (couleur paille), ajouter environ 5 ml de solution d'amidon et continuer à titrer jusqu'au passage de la coloration bleue à la coloration vert pâle après addition d'une seule goutte de solution de $Na_2S_2O_3$. Laisser tomber lentement les dernières gouttes de $Na_2S_2O_3$ en mélangeant chaque fois soigneusement la solution. Après avoir noté la quantité de NaS_2O_3 ajoutée, vérifier la précision du titrage en versant dans la solution titrée 1 goutte (*pas plus* !) de la solution titrée de $K_2Cr_2O_7$. Si la solution n'est pas surtitrée, il doit alors apparaître une coloration bleue stable.

---

* Il est indispensable de se convaincre par une expérience préalable que lors du mélange des solutions de KI et de H_2SO_4, il n'apparaît pas d'iode élémentaire. Cette apparition se produit dans les cas où KI contient des impuretés de KIO_3 et on peut la déceler par le brunissement (ou le jaunissement) de la solution. Si l'on observe ce phénomène, il est indispensable, après avoir mélangé dans un gobelet ou un matras les quantités nécessaires de KI et de H_2SO_4, de réduire l'iode dégagé en ajoutant avec précaution la solution de $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la coloration disparaisse après addition d'une dernière goutte. Il convient d'éviter soigneusement *le plus petit excès* de $Na_2S_2O_3$ sinon le titrage ultérieur fournira un résultat inexact (par défaut). Il va de soi que le volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé pour cette opération n'entre pas en ligne de compte lors du calcul.

Répéter encore deux fois ce titrage précis. Prendre la moyenne des résultats concordants (ayant entre eux une différence qui ne soit pas supérieure à 0,1 ml).

Calculs. Bien que $Na_2S_2O_3$ et $K_2Cr_2O_3$ ne réagissent pas directement entre eux dans le dosage considéré, leurs quantités sont équivalentes (p. 420).

En se servant de la formule

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

calculer la normalité recherchée de la solution de thiosulfate de sodium d'après la normalité connue du dichromate de potassium et d'après les volumes utilisés des solutions.

S'il y a au laboratoire une solution titrée d'iode, préparée à partir d'une prise d'essai précise d'iode chimiquement pur (p. 424), il est utile de vérifier l'exactitude du titre de la solution de thiosulfate de sodium. Pour cela, on titre un volume mesuré de la solution d'iode par la solution de thiosulfate. On pourrait évidemment déterminer le titre de $Na_2S_2O_3$ en partant uniquement de ce dernier corps, mais cela serait incommode étant donné que les erreurs lors de la détermination des deux titres s'ajouteront.

Il est clair qu'en ayant une solution titrée de thiosulfate, on pourrait résoudre également le problème inverse, par exemple doser la teneur en chrome d'une solution donnée de dichromate de potassium. Compte tenu de ce que l'ion $Cr_2O_4^{--}$ forme des précipités avec les ions Ba^{++} et Pb^{++}, la méthode considérée pourrait être également appliquée à l'analyse volumétrique de ces derniers. La méthode iodométrique est la meilleure pour le dosage du plomb. On ajoute à la solution étudiée un excès mesuré de la solution titrée de $K_2Cr_2O_7$ en présence d'une solution tampon $CH_3COOH + CH_3COONa$ et, après avoir filtré le précipité, on dose dans la solution l'excès de $K_2Cr_2O_7$ qui n'entre pas en réaction (méthode de titrage inverse).

La méthode iodométrique est également utilisée pour le dosage volumétrique des sulfates, par exemple de Na_2SO_4. Dans ce cas, on agit sur la solution étudiée par un excès d'une solution de $BaCrO_4$ dans l'acide chlorhydrique, qui réagit sur Na_2SO_4 d'après l'équation:

$$Na_2SO_4 + BaCr_2O_4 = \downarrow BaSO_4 + Na_2CrO_4$$

L'excès de $BaCrO_4$ utilisé (qui se dissout dans les acides forts, mais qui est insoluble dans l'eau) est éliminé en neutralisant la solution par un alcali, après quoi on filtre et lave le précipité ($BaSO_4$ + + $BaCrO_4$). On détermine par la méthode iodométrique la teneur du filtrat et des eaux de lavage en Na_2CrO_4. Or, la quantité de ce dernier étant équivalente à la quantité de Na_2SO_4 contenue dans la portion de solution prélevée pour l'analyse, il est facile de calculer la teneur de la solution en ions SO_4^{--}.

§ 98. Dosage du chlore actif dans le chlorure de chaux

Le chlorure de chaux est un mélange dont le composant le plus important est un sel double $Ca(OCl_2) \cdot CaCl_2$. Le plus commode est de représenter sa formule sous la forme $CaCl(OCl)$ ou bien $CaOCl_2$. Outre ce sel, le chlorure de chaux (appelé encore poudre de blanchiment) contient une quantité importante d'oxyde de calcium, ainsi qu'un peu de $Ca(ClO_3)_2$ et de $CaCl_2$.

Si l'on agit sur $CaCl(OCl)$ par un acide, il se dégage du chlore à l'état libre:

$$CaCl(OCl) + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

C'est d'après la quantité de ce « chlore actif » que l'on juge de la qualité de la poudre de blanchiment.

Le dosage de la teneur en chlore actif est basé sur la réaction suivante:

$$CaCl(OCl) + 2KI + 2HCl = I_2 + 2KCl + CaCl_2 + H_2O$$

L'iode qui se dégage (dont la quantité est équivalente à celle du chlore actif dans la poudre de blanchiment) est titré par le thiosulfate de sodium en présence d'amidon. Si l'on dosait le chlore actif dans un extrait aqueux de chlorure de chaux, il serait impossible d'obtenir des résultats exacts parce que ce dernier adsorbe fortement certains composés du chlore. Pour cette raison, on est obligé de travailler avec une suspension.

Mode opératoire. Peser sur une balance analytique 0,4-0,6 g de poudre de blanchiment dans un vase à tarer fermé par un couvercle. Triturer soigneusement la prise d'essai avec 5 ml d'eau dans un mortier muni d'un bec, ensuite transférer quantitativement le contenu par un entonnoir dans un matras jaugé de 250 ml de capacité. Evacuer soigneusement par lavage en direction de ce récipient les restes du corps adhérés au pilon, au mortier et à l'entonnoir. Diluer le contenu du matras avec de l'eau jusqu'à ce qu'il atteigne le repère et agiter soigneusement. Immédiatement, avant que les particules n'aient le temps de se déposer, prélever à l'aide d'une pipette 25,00 ml de suspension obtenue, la transférer dans un matras pour la titrer, ajouter 5-7 ml de solution de KI à 20 % et 20 ml de solution 4 N de HCl. Titrer l'iode qui se dégage, comme on le fait d'habitude, à l'aide d'une solution de thiosulfate en ajoutant une solution d'amidon (5 ml) au tout dernier moment du titrage. Répéter encore 2 à 3 fois le dosage en n'oubliant pas d'agiter soigneusement la suspension avant le prélèvement d'une partie aliquote pour l'analyse.

Prendre la moyenne des résultats concordants obtenus lors du dosage.

Calculs. Lors du calcul, déterminer tout d'abord le titre de la solution de thiosulfate d'après le chlore. Si, par exemple, la normalité de $Na_2S_2O_3$ est égale à 0,02106, 1 ml de sa solution contiendra 0,02106 : 1000 équivalents-grammes de ce sel; ceci correspond à la même quantité d'équivalents-grammes de I_2 et de Cl_2. Etant donné que l'équivalent-gramme de chlore est égal à son atome-gramme, c'est-à-dire à 35,45 g, on peut écrire:

$$T_{Na_2S_2O_3/Cl} = \frac{0,02106 \cdot 35,45}{1000} = 0,0007464 \text{ g/ml de Cl}$$

Après avoir ensuite calculé combien de millilitres de solution de thiosulfate sont utilisés pour le titrage de toute la prise d'essai de poudre de blanchiment étudiée (c'est-à-dire 250 ml de suspension) et après avoir multiplié le volume obtenu de $Na_2S_2O_3$ par son titre d'après le chlore, trouver la teneur en chlore de la prise d'essai, exprimée en grammes, et ensuite cette teneur en p. cent.

§ 99. Dosage du cuivre dans le sulfate de cuivre

L'un des domaines importants de l'application de l'iodométrie est le dosage volumétrique du cuivre, qui est couramment employé lors de l'analyse des alliages, des minerais, etc. Ce dosage est basé sur la réaction:

$$2Cu^{++} + 4I^- = \downarrow 2CuI + I_2$$

D'après cette équation on voit que les ions Cu^{++} recevant un électron des ions I^- se réduisent en ions Cu^+ qui passent dans le précipité sous forme d'iodure de cuivre-(I) CuI peu soluble ($K_{ps} \approx 10^{-12}$). Par conséquent, les équivalents-grammes d'oxydation de cuivre et de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sont ici respectivement égaux à 1 atome-gramme (63,54 g de Cu) et à 1 molecule-gramme (249,7 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

A en juger par les valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples Cu^{++}/Cu^+ (+0,17 V) et $I_2/2I^-$ (+0,54 V), il conviendrait de s'attendre à une évolution de la réaction considérée dans le sens inverse

Ainsi que cela a été expliqué en détail au § 79 (p. 364), la cause de l'écart entre la supposition basée sur les valeurs des potentiels d'oxydation normaux et le sens véritable de la réaction provient de la faible solubilité de CuI. Pour cette raison, la concentration de la forme réduite (c'est-à-dire la concentration des ions Cu^+ dans la solution) est fortement diminuée, et le potentiel du couple Cu^{++}/Cu^+ devient supérieur au potentiel du couple $I_2/2I^-$.

Pour que cette réaction réversible se produise d'une manière suffisamment complète dans le sens voulu, il est indispensable qu'il existe un grand excès de KI. Plus cet excès sera important, plus

faible sera la concentration des ions Cu^{++} et plus élevé le potentiel d'oxydation du couple Cu^{++}/Cu^{+}.

Bien que les ions H^{+} ne participent pas à cette réaction, il est utile de créer un milieu faiblement acide pour contrecarrer l'hydrolyse des sels de cuivre-(II), qui diminue le potentiel d'oxydation du couple Cu^{++}/Cu^{+} et ralentit la réaction.

Mode opératoire. Prendre sur une balance analytique une prise d'essai de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ de telle manière que lorsqu'elle sera dissoute dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne une solution environ 0,02 N. Lors de la dissolution de la prise d'essai, aciduler la solution par 15 ml de solution 2 N de CH_3COOH, puis diluer la solution obtenue avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère et mélanger soigneusement.

Verser dans le matras de titrage 15 ml de solution de KI à 20 %, provenant d'une burette graduée, verser dans le même matras une partie aliquote (25,00 ml) de la solution de $CuSO_4$ étudiée et, après avoir recouvert le matras avec un verre de montre, laisser reposer le mélange dans un endroit sombre pendant environ 5 minutes (afin que la réaction puisse se terminer). Titrer ensuite le liquide avec une solution de $Na_2S_2O_3$ en ajoutant comme auparavant l'amidon (5 ml) au moment où le titrage sera presque terminé et que la solution contenant en suspension le précipité aura une coloration jaune paille. S'efforcer d'obtenir que la coloration bleue du liquide disparaisse par suite de l'addition d'une seule goutte de $Na_2S_2O_3$ et ne réapparaisse pas avant plusieurs minutes (le précipité de CuI en suspension dans le liquide a à la fin du titrage une coloration ivoire*). Répéter 2 à 3 fois le titrage précis et prendre la moyenne des résultats concordants.

Calculs. Après avoir trouvé la normalité de la solution de $CuSO_4$, calculer combien d'équivalents-grammes de $CuSO_4$ et, par conséquent, de cuivre sont contenus dans la prise d'essai (c'est-à-dire dans 250 ml de solution). Sachant que l'équivalent-gramme de cuivre est égal à 63,54 g, il est facile d'en calculer la quantité évaluée en grammes, et la teneur en cet élément exprimée en p. cent. Si l'on a pris pour l'analyse un sel recristallisé, calculer le pourcentage théorique de Cu dans $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ et le comparer avec le pourcentage trouvé.

§ 100. Dosage de l'arsenic dans une solution d'arsénite de sodium

A titre d'exemple de dosage iodométrique des réducteurs, examinons le dosage de l'arsenic dans une solution d'arsénite de sodium Na_3AsO_3.

* Afin de se convaincre que la solution n'est pas surtitrée, il est utile d'ajouter une goutte de la solution étudiée de $CuSO_4$ après avoir noté l'indication portée sur la burette. Il doit alors apparaître une coloration bleue stable.

Ce dosage est basé sur la réaction:

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftarrows Na_3AsO_4 + 2HI$$

ou

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \rightleftarrows ArO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$

On a déjà indiqué au § 79 qu'en jugeant d'après les valeurs des potentiels d'oxydation normaux des couples AsO_4^{---}/AsO_3^{---} (+0,57 V) et $I_2/2I^-$ (+0,54 V), cette réaction a tendance à se produire en sens contraire. Afin qu'elle se déroule d'une manière suffisamment complète dans le sens voulu, il est indispensable de fixer les ions H^+ qui se forment lors de cette réaction. Comme il n'est pas possible dans ce cas d'ajouter un alcali ou Na_2CO_3 (p. 421), on procède à la réaction en présence d'un excès de $NaHCO_3$ qui crée dans la solution un $pH \approx 8$.

En outre, il faut tenir compte de ce que la solution de Na_2AsO_3 est le plus souvent préparée en dissolvant As_2O_3 dans NaOH

$$AsO_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

et, pour cette raison, elle contient un alcali libre. Ce dernier doit évidemment être préalablement neutralisé par de l'acide.

Préparation d'une solution étalon d'iode; détermination du titre de cette solution. Etant donné que dans la méthode de dosage en question, il faudra titrer la solution étudiée par l'iode, préparer 250 ml de solution environ 0,02 N d'iode (p. 424). Si la solution a été préparée à partir d'iode commercial (non purifié) (p. 426), il convient avant tout d'en déterminer le titre. Pour cela, on remplit une burette munie d'un robinet en verre* de la solution d'iode préparée. Prélever à l'aide d'une pipette (ou d'une burette) 25,00 ml de solution titrée de $Na_2S_2O_3$, la transférer dans un matras conique, y ajouter 1 à 2 ml de solution d'amidon et titrer le contenu du matras par une solution d'iode jusqu'à apparition d'une coloration bleue stable due à l'addition d'une seule goutte.

Répéter encore 1 ou 2 fois le titrage et prendre la moyenne des résultats concordants obtenus. Calculer la normalité de la solution d'iode d'après la normalité connue de $Na_2S_2O_3$.

Mode opératoire. Placer la solution étudiée de Na_3AsO_3 dans un matras jaugé de 250 ml de capacité; la diluer par environ 70-100 ml d'eau distillée et, en présence de 2 ou 3 gouttes de phénolphtaléine, neutraliser par une solution 2 N de H_2SO_4. Ajouter l'acide goutte à goutte jusqu'à disparition de la coloration rose. Introduire ensuite dans le matras 4 à 5 g de $NaHCO_3$ solide et le dissoudre en mélangeant

* On peut se servir aussi des burettes ordinaires, mais c'est moins commode car l'iode détruit le caoutchouc. En tout cas, il faut verser hors de la burette la solution d'iode dès qu'elle a été utilisée.

la solution sans chauffer celle-ci. Si, au cours de cette opération, la solution rougit à nouveau grâce à la présence d'une impureté de Na_2CO_3 dans $NaHCO_3$, obtenir la disparition de cette coloration en ajoutant goutte à goutte H_2SO_4. Diluer ensuite le liquide dans le matras avec de l'eau jusqu'à ce qu'il atteigne le repère et mélanger soigneusement.

En procédant au titrage, verser à l'aide d'une pipette spéciale, munie d'un ballon de sécurité (Na_3AsO_3 *est toxique* !) dans un matras conique une partie aliquote (25,00 ml) de la solution préparée d'arsénite et 1-2 ml de solution d'amidon. Titrer la solution avec de l'iode jusqu'à apparition d'une coloration bleue stable due à l'addition d'une seule goutte. Répéter encore 1 ou 2 fois un titrage précis, prendre la moyenne des résultats concordants.

Note. Il convient de tenir compte de ce qu'on peut, lors de ce dosage, inverser l'ordre du titrage. Autrement dit, on peut mettre dans la burette non pas une solution d'iode mais une solution de Na_3AsO_3, préparée comme cela a été décrit ci-dessus; en même temps on verse dans le matras une solution d'iode mesurée à l'aide d'une pipette. Dans ce cas, il faut évidemment ajouter l'amidon comme on le fait d'ordinaire, c'est-à-dire tout à la fin du titrage. Cet ordre de titrage est plus commode au cas où il n'existe pas dans le laboratoire de pipettes avec ballon de sécurité qui empêche la solution de Na_3AsO_3 de pénétrer dans la bouche, et aussi au cas où il n'y a pas de burettes avec robinet de verre. Evidemment, dans ce cas, il faut établir le titre de la solution étalon d'iode de la même manière, c'est-à-dire en la titrant par une solution de $Na_2S_2O_3$.

Calculs. Trouver de la manière habituelle la normalite de la solution de Na_3AsO_3 et la teneur de cette solution en arsenic, exprimée en grammes. Lors de cette opération, tenir compte de ce qu'au cours de la réaction l'arsenic-(III) s'oxyde en arsenic-(V) en cédant deux électrons, aussi son équivalent-gramme est-il égal à:

$$E_{As} = \frac{74,92}{2} = 37,46 \text{ g}$$

§ 101. Dosage du sulfite de sodium

A titre de deuxième exemple de dosage iodométrique des réducteurs, déterminons la teneur de Na_2SO_3 dans le sulfite de sodium $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ commercial. Ce dosage est basé sur la réaction:

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$

Il semblerait bien que dans ce cas également il convienne de titrer la solution de Na_2SO_3 par une solution d'iode. Toutefois, l'expérience montre que ce titrage direct fournit (comme dans une série de cas analogues) des résultats tout à fait imprécis. Ceci est dû à ce que la réaction entre l'iode et la plupart des réducteurs marche assez lentement, en particulier à la fin du titrage, au moment où la concen-

tration du réducteur devient négligeable. Aussi l'iode qui n'a pas eu le temps de réagir avec le réducteur colore-t-il l'amidon avant qu'on ait atteint le point équivalent et le résultat du dosage se trouve être inférieur à ce qu'il devrait être en réalité. L'oxydation partielle du réducteur titré par l'oxygène de l'air au moment du titrage favorise également ce phénomène. Pour éviter ces complications, on est obligé de recourir à la méthode de titrage inverse. On traite d'abord le réducteur à doser (dans le cas considéré, Na_2SO_3) par un volume exactement mesuré, volontairement excédentaire, d'une solution titrée d'iode; on titre ensuite l'excès d'iode par le thiosulfate de sodium.

Mode opératoire. Prendre une prise d'essai précise du corps à doser $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ de manière qu'après dissolution dans un volume de 250 ml, on obtienne une solution environ 0,02 N. Lors de cette opération, tenir compte de ce que l'ion SO_3^{--} s'oxyde lors de la réaction d'après le schéma suivant:

$$SO_3^{--} + H_2O - 2e = SO_4^{--} + 2H^+$$

Porter quantitativement la prise d'essai dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, la dissoudre, diluer la solution avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère et mélanger soigneusement. Avec une pipette verser 25,00 ml de solution obtenue et lui ajouter dans une fiole conique une quantité exactement mesurée (40-50 ml) à l'aide d'une burette ou d'une pipette de la solution d'iode titrée (p. 224). Recouvrir la fiole avec un verre de montre et la laisser reposer dans l'obscurité. Au bout de quelques minutes, titrer par une solution de thiosulfate de sodium l'excès d'iode qui n'a pas participé à la réaction. Répéter au moins deux fois le titrage précis. Prendre la moyenne des résultats concordants obtenus.

Calculs. Supposons qu'après addition à 25,00 ml de solution à étudier (obtenue lors de la dissolution de la prise d'essai dans un matras jaugé de 250 ml de capacité) de 40,00 ml de solution 0,1986 N d'iode, on a utilisé lors du titrage inverse en moyenne 15,80 ml de solution 0,02115 N de $Na_2S_2O_3$. Calculons tout d'abord à quel volume de la solution d'iode (V) correspondent 15,80 ml de la solution de $Na_2S_2O_3$, utilisés pour le titrage:

$$V \cdot 0{,}01986 = 15{,}80 \cdot 0{,}02115$$

d'où

$$V = \frac{15{,}80 \cdot 0{,}02115}{0{,}01986} = 16{,}83 \text{ ml}$$

Par conséquent, sur 40,00 ml de solution d'iode ont été utilisés 40,00—16,83 = 23,17 ml de cette solution pour réaliser la réaction avec Na_2SO_3. Sachant cela, calculer par la méthode habituelle la normalité de la solution de Na_2SO_3, la quantité de ce corps contenue

dans la prise d'essai et la teneur p. cent en ce corps de la prise d'essai de sulfite.

On peut doser de la même manière d'autres réducteurs, par exemple divers sulfures, etc. Dans le cas du dosage de sulfures ou de H_2S, lorsqu'on ajoute aux solutions de ces corps l'iode, les ions S^{--} sont oxydés en soufre libre se dégageant sous forme d'une fine suspension. Sa présence n'influe pas sur le résultat du dosage.

BROMATOMÉTRIE

§ 102. Caractéristiques générales de la méthode

La bromatométrie est une des méthodes de l'oxydimétrie, dans laquelle on utilise des réactions d'oxydation dues à l'ion bromate BrO_3^-. Lors de ces réactions, le bromate est réduit en bromure conformément au schéma:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$$

D'après ce schéma, on voit que l'équivalent-gramme de $KBrO_3$, utilisé à titre de réactif, est égal à un sixième de sa molécule-gramme, c'est-à-dire à

$$E_{KBrO_3} = \frac{167{,}01}{6} = 27{,}84 \text{ g}$$

Le passage des ions BrO_3^- à l'état d'ions Br^- se produisant avec la participation des ions H^+, il est nécessaire de créer un milieu acide.

Ainsi que le montre la valeur relativement élevée du potentiel d'oxydation normal du couple BrO_3^-/Br^- ($E_0 = +1{,}44$ V), le bromate de potassium est un oxydant puissant.

Malgré cela, la vitesse de réaction due à l'oxydation par ce corps est insuffisamment grande. Pour accélérer la réaction, on procède au titrage dans une solution chauffée et fortement acide.

Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, les ions BrO_3^- sont réduits lors du titrage en ions Br^-. Au moment où apparaît dans la solution un petit excès de bromate, les ions Br^- réagissent tout de suite avec les ions BrO_3^-:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

Le brome à l'état libre, qui se forme alors, colore la solution en jaune pâle. Cette coloration étant très faible, il est impossible de fixer exactement le point équivalent d'après elle. Il existe toutefois des colorants organiques qui sont décomposés par le brome libre, grâce à quoi la solution colorée par ces substances perd sa couleur. Parmi ces colorants, on utilise le plus souvent les indicateurs bien

connus de la méthode de neutralisation, le méthylorange et le méthylrouge, qui peuvent également servir d'indicateurs lors du titrage bromatométrique.

Il convient de tenir compte de ce qu'il est impossible de classer les corps considérés parmi les indicateurs d'oxydo-réduction. En effet, l'oxydation des indicateurs d'oxydo-réduction est un phénomène réversible, aboutissant à un équilibre entre les deux formes diversement colorées:

$$\mathrm{Ind_{ox.}} + ne \rightleftarrows \mathrm{Ind_{réd.}}$$

Au contraire, l'oxydation du méthylorange et du méthylrouge est un phénomène irréversible. Il faut également tenir compte de l'irréversibilité lorsqu'on travaille avec ces indicateurs, car la coloration peut disparaître (en particulier si l'on introduit rapidement $KBrO_3$) avant qu'on atteigne le point équivalent au cours du titrage. Pour cette raison, il est indispensable d'ajouter encore quelques gouttes de l'indicateur à la fin du titrage. Lors de titrages répétés, on ajoute l'indicateur dans la solution seulement après qu'on a ajouté presque tout le volume nécessaire de la solution de $KBrO_3$.

La méthode bromatométrique est particulièrement commode pour les dosages de l'arsenic-(III) et de l'antimoine-(III), qui peuvent avoir lieu en présence d'étain-(IV). Le dosage bromatométrique de l'antimoine est utilisé dans l'analyse des babbitts. En outre, on se sert de cette méthode dans l'analyse de certains composés organiques.

Comme on le sait, nombre de composés organiques sont capables d'entrer en réaction avec le brome sous l'action de ce corps à l'état libre, par exemple:

$$\underset{\text{phénol}}{C_6H_5OH} + 3Br_2 = \underset{\text{tribromephénol}}{C_6H_2Br_3OH} + 3HBr$$

Le brome libre se forme par interaction de $KBrO_3$ et de KBr en milieu acide (voir ci-dessus). Donc, on peut juger de la quantité du corps organique qui a réagi d'après le volume de la solution de bromate de potassium utilisé pour le titrage en présence d'un excès de KBr. Ce type de réactions est couramment employé pour le dosage des cations précipités par l'oxyquinoléine (§ 35). Dans ce cas, le précipité lavé d'oxinate est dissous dans HCl, et on titre l'oxyquinoléine qui se dégage par une solution de bromate en présence de KBr. Cette méthode sera examinée en détail au § 104 sur l'exemple du dosage du magnésium.

La solution étalon en bromatométrie est une solution 0,1 N de $KBrO_3$, qui peut être préparée à partir d'une prise d'essai précise du sel recristallisé et desséché à 150-180°. Pour obtenir 1 litre d'une solution exactement 0,1 N, il faut 2,7835 g du sel. Après avoir pesé sur une balance analytique une quantité approximativement égale

du sel recristallisé provenant d'une solution aqueuse, on transfère quantitativement la prise d'essai dans un matras jaugé d'une capacité de 1 litre; on la dilue dans de l'eau et amène le volume de la solution jusqu'au repère*.

§ 103. Dosage de l'antimoine dans l'émétique

On appelle émétique un sel basique, tartrate d'antimoine-(III). Sa composition correspond à la formule $K(SbO)C_4H_4O_6$. Si l'on titre une solution de ce sel par une solution de $KBrO_3$ en présence de HCl, il se déroule la réaction suivante:

$$3K(SbO)C_4H_4O_6 + KBrO_3 + 15HCl = 3SbCl_5 + 3KHC_4H_4O_6 + KBr + 6H_2O$$

Etant donné qu'un atome d'antimoine-(III) perd au cours de cette réaction deux électrons en s'oxydant en antimoine-(V), l'équivalent-gramme d'antimoine est égal à

$$E_{Sb} = \frac{121{,}75}{2} = 60{,}88 \text{ g}$$

Mode opératoire. Peser une prise d'essai d'émétique d'environ 4 g sur une balance analytique; la dissoudre dans un matras jaugé de 250 ml de capacité. Diluer une partie aliquote (25,00 ml) de la solution dans un matras conique avec de l'eau jusqu'à ce que la solution atteigne un volume de 100 ml; ajouter 15 ml de HCl concentré (densité relative 1,19) et chauffer jusqu'à environ 70°. Après avoir ajouté 2 à 3 gouttes de méthylorange ou de méthylrouge, titrer la solution par une solution étalon de $KBrO_3$. A la fin du titrage, quand la coloration de la solution deviendra plus pâle, ajouter encore quelques gouttes de l'indicateur et continuer le titrage jusqu'à un changement brusque de la coloration.

En répétant le titrage, verser tout d'abord d'une burette un volume de $KBrO_3$ inférieur de 0,5 à 1 ml à celui que l'on a utilisé lors du premier titrage d'orientation, chauffer à nouveau la solution jusqu'à environ 70°, et c'est seulement après cela qu'on ajoute l'indicateur. Titrer lentement la solution jusqu'à décoloration de cet indicateur.

Répéter encore 1 ou 2 fois le titrage précis. Prendre la moyenne des nombres obtenus.

---

* La normalité d'une solution obtenue de cette manière peut être vérifiée d'après une solution titrée (environ 0,1 N) de $Na_2S_2O_3$. Pour cela, on ajoute à un mélange de 10-15 ml de solution 2 N de HCl et de 5-7 ml de solution de KI à 20 % un volume exactement mesuré (20-25 ml) de solution de $KBrO_3$; après 5 minutes d'attente, on titre l'iode qui se dégage par le thiosulfate de sodium, en ajoutant l'amidon à la fin du titrage.

Calculs. Calculer le titre en antimoine de la solution de $KBrO_3$ d'après la normalité qui a été donnée. Ce titre est égal à

$$T_{KBrO_3/Sb} = \frac{N_{KBrO_3} \cdot 60,88}{1000}$$

Calculer ensuite la quantité totale d'antimoine dans la prise d'essai (c'est-à-dire dans 250 ml de solution) et la teneur de celle-ci en antimoine, exprimée en p. cent.

§ 104. Dosage du magnésium dans une solution d'un de ses sels

Au § 45 nous avons examiné une méthode de dosage du magnésium sous forme de pyrophosphate $Mg_2P_2O_7$. Prenons connaissance maintenant de la méthode à l'oxyquinoléine de dosage du magnésium. Cette méthode est basée sur la réaction suivante*:

$$MgCl_2 + \underset{\text{oxyquinoléine}}{2H(C_9H_6NO)} + 2NH_4OH = \downarrow \underset{\text{oxinate de magnésium}}{Mg(C_9H_6NO)_2} + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

On filtre le précipité d'oxinate de magnésium qui s'est déposé, on le lave et le dissout dans de l'acide chlorhydrique:

$$Mg(C_9H_6NO)_2 + 2HCl = 2HC_9H_6NO + MgCl_2$$

On titre l'oxyquinoléine dégagée par une solution de $KBrO_3$ en présence de KBr. Il se déroule alors des réactions suivantes:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

$$HC_9H_6NO + 2Br_2 = \underset{\text{dibromoxyquinoléine}}{HC_9H_4Br_2NO} + 2HBr$$

D'après les équations citées on voit qu'un atome de magnésium est équivalent à 2 molécules d'oxyquinoléine dont chacune est équivalente à 4 atomes de brome. Par conséquent, un atome de magnésium est équivalent à 8 atomes de brome. Pour cette raison, l'équivalent-gramme de magnésium dans cette réaction est égal à:

$$E_{Mg} = \frac{A_{Mg}}{8} = \frac{24,31}{8} = 3,04 \text{ g}$$

Par conséquent, 1 ml de solution 0,1 N de $KBrO_3$ correspond à 0,1 équivalent-mg, c'est-à-dire à 0,304 mg de magnésium.

De ce qui vient d'être dit, il s'ensuit que même si l'on procède au titrage par une solution de $KBrO_3$ avec une précision à 0,1 ml près, cela correspond à un dosage de magnésium avec une précision atteignant 0,03 mg, ce qui dépasse considérablement celle du dosage

* La formule développée de l'oxyquinoléine a été citée p. 164.

gravimétrique. En plus d'une précision augmentée, la méthode à l'oxyquinoléine a aussi l'avantage de prendre moins de temps pour opérer des analyses. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué (§ 35), l'un des très importants avantages de l'utilisation de l'oxyquinoléine pour faire précipiter des cations quelconques est l'absence presque complète de coprécipitation d'impuretés. Dans la plupart des cas, il est alors facile d'obtenir un précipité pur.

Par cette méthode on peut procéder au dosage du magnésium en présence des ions Al^{+++} et Fe^{+++} qui sont préalablement fixés en complexes de tartrate*. L'oxinate de calcium se dissolvant assez facilement dans une solution ammoniacale chaude, il est également possible de doser Mg^{++} en présence de Ca^{++}. Toutefois, une reprécipitation est nécessaire dans ce cas étant donné que lors de la première précipitation un peu de Ca^{++} est entraîné dans le précipité.

Ainsi qu'on le voit d'après les équations citées ci-dessus, on procède au dosage du magnésium par l'oxyquinoléine en présence d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'il faut créer un milieu alcalin (pH de 9,5 à 12,7).

On opère le titrage de l'oxyquinoléine par le bromate de potassium, ainsi qu'on le fait à l'ordinaire, c'est-à-dire en présence de méthylorange ou de méthylrouge jusqu'à décoloration de ceux-ci; l'opération doit se faire avec les précautions habituelles (p. 438). Au lieu de procéder ainsi, on peut au début ajouter un certain excédent d'une solution de $KBrO_3$ (jusqu'à jaunissement de la solution dû au dégagement du brome), puis introduire dans la solution un peu de KI et titrer l'iode qui se dégage par une solution de thiosulfate en présence d'amidon. Cette méthode qui exige moins d'expérience est décrite ci-dessous.

Mode opératoire. Ajouter à 100-150 ml de solution, ne contenant pas plus de 0,01 g de magnésium, 1-2 g de NH_4Cl et 5-10 ml de NH_4OH. Si, pendant l'opération, il se forme un précipité amorphe de $Mg(OH)_2$, il faut le dissoudre en ajoutant encore une certaine quantité de NH_4Cl. Chauffer jusqu'à 60-70° la solution absolument transparente qui a été obtenue; précipiter le magnésium par un petit excédent d'une solution d'oxyquinoléine dans l'alcool. L'ajouter, comme à l'ordinaire, par petites portions; continuer l'addition jusqu'à ce que la solution qui se trouve au-dessus du précipité se colore en jaune, ce qui est dû à la formation d'oxinate d'ammonium intensément coloré.

La précipitation terminée, chauffer avec précaution la solution (avec le précipité) jusqu'à son entrée en ébullition; après avoir laissé le précipité se déposer sur le fond du gobelet, filtrer la solution chaude à travers un filtre en papier peu dense. Laver à l'eau chaude le précipité se trouvant sur le filtre et dans le récipient jusqu'à élimina-

---

* Dans ce cas on ajoute à la solution NaOH au lieu de NH_4OH.

tion complète de l'excédent d'oxyquinoléine ajoutée, c'est-à-dire jusqu'à ce que les eaux de lavage deviennent entièrement incolores.

Dissoudre sur le filtre, dans une solution 2 N d'acide chlorhydrique, le précipité lavé d'oxinate de magnésium en rassemblant la solution dans le bécher où s'est produite la précipitation et où il reste une partie du précipité. Quand celui-ci sera dissous entièrement, laver le filtre 6 à 7 fois avec une solution 2 N d'acide chlorhydrique en rassemblant les eaux de lavage dans le même bécher, ensuite procéder au titrage.

A ces fins, ajouter à la solution 1 g de KBr; quand celui-ci sera dissous, verser encore 2 à 3 gouttes de méthylorange (ou méthylrouge). Titrer la solution par celle de $KBrO_3$ en mélangeant soigneusement le contenu du récipient. Quand la solution se décolorera, continuer l'addition de $KBrO_3$ jusqu'à apparition d'une couleur jaune évidente qui témoigne de la présence de brome libre dans la solution. Après avoir noté l'indication de la burette, ajouter à la solution 5 ml de solution de KI à 10 % et au bout de 2 à 3 minutes, titrer l'iode qui se dégage par une solution de thiosulfate de sodium. Au cours de cette opération, ajouter comme toujours la solution d'amidon (5 ml) juste avant la fin du titrage (c'est-à-dire quand la solution prend une couleur jaune paille).

Calculs. Supposons qu'on a ajouté 27,30 ml de solution 0,1032 N de $KBrO_3$ et qu'on a consommé pour le titrage inverse de l'iode dégagé 8,18 ml de solution 0,02117 N de $Na_2S_2O_3$. On peut faire de différentes manières le calcul de la quantité de magnésium. Par exemple, on peut calculer le nombre d'équivalents-milligrammes de $KBrO_3$ et de $Na_2S_2O_3$, qui ont été utilisés, et d'après la différence trouver le nombre d'équivalents-milligrammes de magnésium. On obtient:

Nombre d'équivalents-mg de $KBrO_3 = 27{,}30 \cdot 0{,}1032 = 2{,}8174$

— — — — — $Na_2S_2O_3 = 8{,}18 \cdot 0{,}2117 = 0{,}1732$

Etant donné que 1 équivalent-mg de $KBrO_3$ correspond à 1 équivalent-mg de $Na_2S_2O_3$, on a pris pour la réaction avec l'oxyquinoléine 2,8174 — 0,1732 = 2,6442 équivalents-mg de $KBrO_3$. Il y avait donc autant d'équivalents-milligrammes de magnésium. Par conséquent, la quantité de magnésium dans la solution étudiée est égale à

$$x = 2{,}6442 \cdot 3{,}04 = 8{,}038 \text{ mg} = 0{,}008038 \text{ g}$$

EXERCICES
(§§ 85-104)

1. En quoi diffère l'évolution des réactions d'oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide et en milieu alcalin (ou neutre)? Comment cette différence s'explique-t-elle? Quelle est la valeur des équivalents-grammes de $KMnO_4$ dans l'un et l'autre cas ?

2. Pourquoi n'est-il pas rationnel de prélever une prise d'essai précise de $KMnO_4$ lors de la préparation d'une solution titrée de ce corps ? Pourquoi procède-t-on à la détermination du titre de $KMnO_4$ au bout de plusieurs jours après la préparation?

3. Pourquoi est-il indispensable de séparer la solution de permanganate de potassium du précipité de MnO_2 et de protéger cette solution contre l'action de la lumière?

4. A quel point de vue l'oxalate de sodium est-il une substance de base plus commode pour la détermination du titre de $KMnO_4$ que l'acide oxalique ?

5. Pourquoi, lors du titrage de l'acide oxalique (ou de l'oxalate), les premières gouttes de la solution du permanganate de potassium se décolorent-elles lentement, alors qu'ultérieurement cette décoloration devient pratiquement instantanée? Que peut-on faire pour que les premières gouttes de $KMnO_4$ se décolorent instantanément elles aussi ?

6. La normalité du permanganate de potassium est égale à 0,02200. Quelle est la valeur des titres de cette substance par rapport à $H_2C_2O_4$, Fe et H_2O_2?

Réponse: $T_{KMnO_4/H_2C_2O_4} = 0{,}0009904$ g/ml;
$T_{KMnO_4/Fe} = 0{,}001228$ g/ml;
$T_{KMnO_4/H_2O_2} = 0{,}0003741$ g/ml.

7. Quel est le pourcentage du fer contenu dans un fil de ce métal si, après dissolution d'une prise d'essai de 0,1400 g de ce fil dans H_2SO_4 à l'abri de l'air, on a utilisé 24,85 ml de solution 0,1000 N de $KMnO_4$ pour titrer la solution de $FeSO_4$ obtenue ?

Réponse: 99,15 %.

8. Quel est le pourcentage du fer contenu dans un minerai si, pour titrer la solution (obtenue lors de la dissolution d'une prise d'essai de 0,2500 g de minerai dans HCl) d'après la méthode décrite au § 88, on a dépensé 28,00 ml de solution 0,09950 N de $KMnO_4$?

Réponse: 62,24 %.

9. Une prise d'essai de 0,2000 g de minerai, contenant MnO_2, est traitée par un excès de mélange de $H_2C_2O_4$ et de H_2SO_4. On a pris 25,00 ml d'acide oxalique, on a utilisé pour en titrer l'excès qui n'a pas participé à la réaction 20,00 ml de solution 0,02000 N de $KMnO_4$. Trouver la teneur du minerai en manganèse, exprimée en p.cent, si l'on sait que 45,00 ml de solution de $KMnO_4$ ont été dépensés pour 25,00 ml de la solution de $H_2C_2O_4$.

Réponse: 6,87 %.

10. Une prise d'essai de 2,0000 g de minerai est dissoute dans un acide, après quoi on précipite le chrome contenu dans ce minerai par action de $(NH_4)_2S_2O_8$ jusqu'à obtention des ions $Cr_2O_7^{--}$ (équation de la réaction?). Après destruction de l'excès de $(NH_4)_2S_2O_8$ par ébullition, la solution est transférée dans un matras jaugé de 100 ml de capacité; après refroidissement, cette solution a été diluée jusqu'à ce qu'elle atteigne le repère. Pour le dosage, on a pris 20,00 ml de solution obtenue et on a traité 25,00 ml de solution de $FeSO_4$. Pour titrer l'excès de $FeSO_4$, on a utilisé 15,00 ml de solution 0,04500 N de $KMnO_4$. Trouver la teneur du minerai en chrome, exprimée en p. cent, si on sait que 35,00 ml de $KMnO_4$ ont été dépensés pour 25,00 ml de $FeSO_4$.

Réponse: 3,90 %.

11. Combien de grammes de calcium y a-t-il dans 250,0 ml de solution de $CaCl_2$ si, après addition de 40,00 ml de solution 0,1000 N de $(NH_4)_2C_2O_4$ à 25,00 ml de solution de $CaCl_2$ et après séparation du précipité de CaC_2O_4 qui s'est formé, on a utilisé 15,00 ml de solution 0,02000 N de $KMnO_4$ pour le titrage de la portion de $(NH_4)_2C_2O_4$ qui n'a pas participé à la réaction ?

Réponse: 0,7415 g.

12. Quelle prise d'essai de minerai, contenant environ 70 % de Fe_2O_3, faut-il prélever pour l'analyse de manière qu'après son traitement approprié, le

titrage du sel de fer-(II) obtenu nécessite l'utilisation de 20 à 30 ml de solution 0,1 N de $KMnO_4$?

Réponse: de 0,23 à 0,34 g.

13. Pour déterminer la teneur en manganèse d'une solution de $MnSO_4$, on a titré celle-ci en milieu neutre par une solution de permanganate de potassium (équation de la réaction?) dont la normalité (lors du titrage en milieu acide) est égale à 0,02500. Combien y avait-il de manganèse dans la solution donnée si l'on a utilisé, pour son titrage, 42,00 ml de solution de $KMnO_4$?

Réponse: 0,01730 g.

14. Pour doser le manganèse contenu dans l'acier, on dissout une prise d'essai de 0,3000 g de celui-ci dans un mélange d'acides; la solution ainsi obtenue est chauffée avec une solution de $(NH_4)_2S_2O_8$ en présence de $AgNO_3$ comme catalyseur. $MnSO_4$ formé lors de la dissolution de l'acier s'est oxydé en acide permanganique $HMnO_4$ (équation de la réaction ?). Quel est le pourcentage de manganèse dans l'acier si l'on a utilisé 12,80 ml de solution de Na_3AsO_3 avec un $T_{Na_3AsO_3/Mn}$ = 0,0001510 g/ml pour le titrage de l'acide permanganique obtenu ?

Réponse: ~ 0,64 %.

15. Pour déterminer le titre d'un arsénite de sodium, on a prélevé un échantillon normalisé d'acier pesant 0,3182 g et contenant 0,84 % de manganèse. On a utilisé 22,27 ml de solution d'arsénite pour le titrage de l'acide permanganique obtenu, ainsi que cela a été décrit dans le problème 14. A combien est égal $T_{Na_3AsO_3/Mn}$?

Réponse: 0,000120 g/ml.

16. En quoi consiste la méthode manganimétrique du dosage du fer-(III)? Pourquoi est-il indispensable d'éliminer l'excès de $SnCl_2$ lorsqu'on utilise celui-ci à titre de réducteur ? Comment le fait-on ? Pourquoi n'est-il pas admis d'utiliser un grand excès de $SnCl_2$?

17. Comment s'explique l'oxydation conjuguée des ions Cl^- lors du titrage des ions Fe^{++} par le permanganate? Comment peut-on prévenir cette réaction secondaire ?

18. Comment procède-t-on au dosage manganimétrique des oxydants ? Illustrer la réponse par l'exemple du dosage de $KClO_3$.

19. Pourquoi un lavage soigné du précipité de CaC_2O_4 est-il indispensable lors du dosage du calcium par la méthode manganimétrique ?

20. Quels sont les avantages du dichromate de potassium en tant qu'oxydant par rapport au permanganate de potassium ? En quoi le dichromate est-il inférieur au permanganate ?

21. Comment procède-t-on au dosage chromatométrique du fer ? Quel est le corps qui sert d'indicateur dans cette méthode ? Quel est le rôle joué par l'addition d'un mélange d'acides avant le titrage ?

22. Quelle est la prise d'essai de minerai contenant Fe_2O_3 qu'il faut prélever pour que le nombre de millilitres de la solution 0,02 N de dichromate de potassium, utilisée pour le titrage de la solution de $FeCl_2$, obtenue après dissolution du minerai dans HCl et réduction par le zinc, soit égal à la teneur du minerai en Fe_2O_3, exprimée en p. cent ?

Réponse: 0,1597 g.

23. Quels sont les avantages de l'utilisation des amalgames liquides pour la réduction ?

24. Quels sont les indicateurs que l'on appelle extérieurs ? Comment procède-t-on au titrage de Fe^{++} par le dichromate de potassium avec un indicateur extérieur ?

25. En quoi consiste le principe de l'iodométrie ? Caractériser le couple $I_2/2I^-$ du point de vue de sa position dans le tableau des potentiels d'oxydation et de la possibilité de son utilisation pour l'analyse.

26. Comment procède-t-on aux dosages iodométriques des réducteurs? Des oxydants? Des acides? Illustrer les réponses par des exemples.

27. Pourquoi n'utilise-t-on dans la manganimétrie et la chromatométrie que les formes oxydées et non les formes réduites des couples correspondants? Pourquoi, au contraire, emploie-t-on dans l'iodométrie les deux formes indiquées?

28. Enumérer les conditions qu'il est indispensable de respecter dans les dosages iodométriques.

29. Comment agissent NaOH et Na_2CO_3 sur une solution d'iode? Equations des réactions?

30. Comment éliminer l'influence de la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction ? Expliquer cela sur l'exemple du dosage iodométrique de l'arsenic.

31. Comment se modifiera la normalité d'une solution de thiosulfate de sodium si 1 % de la quantité totale de thiosulfate est décomposé sous l'action de CO_2 avec formation de $NaHSO_3$?

Réponse: la normalité augmentera de 1 %.

32. Pourrait-on, lors de la détermination du titre du thiosulfate de sodium d'après l'iode chimiquement pur, titrer la solution acidulée de thiosulfate par l'iode?

33. Comment s'explique le sens de la réaction utilisée pour le dosage iodométrique du cuivre?

34. Pourquoi utilise-t-on un grand excès de KI lors du dosage iodométrique des oxydants?

35. Pour déterminer le titre du thiosulfate de sodium, on a prélevé une prise d'essai de 0,1125 g d'iode chimiquement pur. La prise d'essai a été traitée, après dissolution, par KI comme lors du dosage iodométrique du cuivre. L'iode dégagé a été titré par la solution étudiée de thiosulfate, dont on a utilisé 18,99 ml. Calculer:

a) le titre de cette solution;
b) le titre de cette solution d'après Cu;
c) le même d'après l'iode.

Réponse: a) 0,01473 g/ml; b) 0,005923 g/ml; c) 0,01182 g/ml.

36. Quelle prise d'essai de $K_2Cr_2O_7$ faut-il prélever pour déterminer le titre d'une solution $\sim$ 0,1 N de $Na_2S_2O_3$, si l'on dispose d'un matras jaugé de 200 ml et d'une pipette de 10 ml, et si l'on s'efforce d'utiliser environ 25 ml de solution de thiosulfate de sodium lors du titrage de l'iode dégagé?

Réponse: $\sim$ 2,5 g.

37. Combien de grammes de chlore contient 1 litre d'eau de chlore si, pour titrer l'iode qui a été libéré de KI par 25,00 ml de cette eau, on a utilisé 20,10 ml de solution 0,1100 N de thiosulfate de sodium?

Réponse: 3,135 g.

38. Une prise d'essai de 0,2000 g de minerai contenant MnO_2 a été traitée par un excès de HCl concentré. Le chlore formé lors de la réaction a été extrait et absorbé par une solution de KI. L'iode alors libéré a été titré par une solution 0,05200 N de thiosulfate de sodium dont on a utilisé 42,50 ml. Quel pourcentage de MnO_2 contient le minerai?

Réponse: 48,03%.

39. Pour doser le plomb dans un minerai, on a prélevé une prise d'essai de 5,0000 g. Après dissolution dans un acide, l'ion Pb^{++} est précipité sous forme de $PbCrO_4$, le précipité est filtré, lavé et dissous dans un mélange de HCl et de KI (équations des réactions?). L'iode qui s'est dégagé au cours de la réaction est titré par une solution 0,05000 N de $Na_2S_2O_3$, dont on a utilisé 42,00 ml. Quel pourcentage de plomb contient le minerai?

Réponse: 2,90 %.

40. Lors du dosage iodométrique des sulfates (p. 429), les ions SO_4^{--} sont remplacés par une quantité équivalente d'ions CrO_4^{--} qui sont ultérieurement

dosés par iodométrie. Combien y avait-t-il de Na_2SO_4 dans la solution étudiée si l'on a utilisé 30,40 ml de solution 0,01980 N de thiosulfate de sodium pour titrer l'iode qui s'est libéré de KI sous l'action d'une quantité d'ions CrO_4^{--}, équivalente à celle des ions SO_4^{--}?

Réponse: 0,02851 g.

41. Après combustion d'une prise d'essai de 2 g d'acier dans un courant d'oxygène à l'intérieur d'un four électrique, on a utilisé 3,33 ml de solution 0,01125 N d'iode pour le titrage de SO_2 formé lors de la combustion et qui a été ensuite absorbé par l'eau. Déterminer la teneur de l'acier en soufre, exprimée en p. cent.

Réponse: 0,03 %.

42. Pour doser H_2S, on a ajouté 50,00 ml de solution 0,01960 N d'iode à une solution de 25,00 ml de H_2S, après quoi on a titré l'excès d'iode n'étant pas entré en réaction par une solution 0,02040 N de thiosulfate de sodium, dont on a utilisé 11,00 ml. Combien de grammes de H_2S y a-t-il dans 1 litre de cette solution?

Réponse: 0,5150 g.

43. Pour déterminer la teneur en soufre d'une prise d'essai d'acier, on en a traité 7,00 g par HCl; H_2S dégagé a été absorbé par une solution contenant un mélange d'acétates de cadmium et de zinc. Ensuite, on a traité ladite solution avec son précipité (CdS + ZnS) par 20 ml de solution d'iode en présence de HCl et, finalement, on a titré l'excès d'iode par 15,27 ml de solution de thiosulfate de sodium. Quel pourcentage de soufre y a-t-il dans l'acier si $T_{I/S} = 0{,}0004950$ g/ml et si on utilise 10,20 ml de solution de thiosulfate pour le titrage de 10,00 ml de solution d'iode?

Réponse: 0,0363 %.

44. Combien de grammes de HCl y a-t-il dans 250 ml de solution d'acide chlorhydrique si lors du titrage de l'iode dégagé d'un mélange de KIO_3 + KI par 25,00 ml de cette solution, il a fallu 24,00 ml de solution 0,02100 N de thiosulfate de sodium.

Réponse: 0,1838 g.

45. En quoi consiste la méthode bromatométrique de l'analyse volumétrique? Sur quoi est basée l'action des indicateurs que l'on utilise en se servant de cette méthode? Pourquoi ne peut-on pas considérer ces indicateurs comme ceux d'oxydo-réduction?

46. Combien y avait-il d'arsenic dans une solution donnée d'arsénite si, pour la titrer, on a utilisé 18,40 ml de solution 0,1050 N de $KBrO_3$?

Réponse: 0,07238 g.

47. Quelles sont les valeurs des titres d'une solution 0,1100 N de $KBrO_3$: a) d'après As_2O_3; b) d'après Sb?

Réponse: a) 0,005441; b) 0,006697 g/ml.

48. Pour l'analyse d'un babbitt, on a dissous sa prise d'essai de 1,0000 g dans de l'acide sulfurique; dans la solution obtenue on a titré Sb^{+++} par une solution 0,1100 N de bromate de potassium, dont on a utilisé 21,40 ml. Ensuite, dans la même solution on a réduit l'étain par le plomb métallique; pour titrer l'étain on a utilisé 17,10 ml de solution d'iode. Calculer la teneur p. cent du babbitt: a) en antimoine; b) en étain ($T_{I/Sn} = 0{,}00600$ g/ml).

Réponse: a) 14,33 %; b) 10,26 %.

49. Comment procède-t-on au dosage bromatométrique du magnésium? Comment calcule-t-on la valeur de l'équivalent-gramme du magnésium lors de ce dosage?

50. Quelle doit être la valeur de l'équivalent-gramme de l'aluminium si l'on procède au dosage de ce métal par précipitation à l'aide de l'oxyquinoléine, suivie d'un titrage bromatométrique de la solution obtenue après dissolution du précipité d'oxinate dans l'acide chlorhydrique?

Réponse: 2,25 g.

CHAPITRE VIII

MÉTHODES DE PRÉCIPITATION ET DE FORMATION DES COMPLEXES INTERNES

§ 105. Caractéristiques générales

La méthode de précipitation est basée sur l'utilisation lors du titrage de réactions accompagnées de formation de composés quelconques peu solubles. Bien qu'on connaisse beaucoup de réactions de ce genre, seules certaines d'entre elles peuvent être utilisées dans l'analyse volumétrique. En effet, il existe une série de conditions auxquelles doivent satisfaire ces réactions, à savoir:

a) le précipité doit être pratiquement insoluble;

b) le dépôt du précipité doit se produire avec une rapidité suffisante (le phénomène de formation de solutions sursaturées doit être absent);

c) les résultats du titrage ne doivent pas être modifiés d'une manière notable par les phénomènes d'adsorption (coprécipitation);

d) il doit exister une possibilité de fixer le point équivalent lors du titrage.

Ces exigences limitent fortement le groupe des réactions qui sont pratiquement applicables dans l'analyse volumétrique. Les méthodes ayant le plus d'importance sont basées sur les réactions de précipitation des sels d'argent peu solubles, conformément à l'équation:

$$Ag^+ + X^- = \downarrow AgX$$

où X^- désigne Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, etc.

Les méthodes de ce genre sont réunies dans une section spéciale de l'analyse volumétrique, appelée *argentométrie*. En outre, on utilise le dosage des halogènes par précipitation de ces corps sous forme de sels peu solubles de l'oxyde de mercure-(I), Hg_2Cl_2 et Hg_2I_2 (*mercurométrie*). Parfois, on utilise également certaines autres réactions de précipitation, par exemple la précipitation de l'ion Zn^{++} sous forme d'un complexe interne $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ou de l'ion PO_4^{---} sous forme d'un phosphate double d'ammonium et d'uranyle $(UO_2)NH_4PO_4$, etc.

La méthode de précipitation est également proche des dosages volumétriques basés sur les réactions de formation des complexes:

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$
$$Hg^{++} + 4I^- = [HgI_4]^{--}$$

ou de formation de sels peu dissociés du type de $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CNS)_2$, etc.

Ainsi, pour le dosage volumétrique des chlorures et des bromures, à côté de leur précipitation sous forme de AgCl et de AgBr, on utilise également la *mercurimétrie*, c'est-à-dire la méthode qui se sert des réactions:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 = HgCl_2 + 2NaNO_3$$
$$2KBr + Hg(NO_3)_2 = HgBr_2 + 2KNO_3$$

Un obstacle sérieux qui empêche l'emploi de nombreuses réactions de formation des complexes dans l'analyse volumétrique réside en ce que le même cation peut former avec le même ligand des complexes ayant une composition différente, c'est-à-dire ayant un rapport différent entre les quantités de métal et de ligand. Là est la cause de la complexité de l'évolution des réactions correspondantes qui ne se déroulent pas dans les cas considérés d'après la même équation stœchiométrique.

Toutefois, ces derniers temps, des réactifs organiques d'un type nouveau, désignés sous la dénomination générale de *complexons* se sont répandus extrêmement; le plus important d'entre eux est le complexon III, ou trilon B (dénomination commerciale du sel de sodium à double substitution de l'acide éthylène-diamine-tétracétique). Ce corps, en tant qu'atome central, est capable de former des complexes avec un grand nombre de cations différents, par exemple avec ceux des métaux alcalino-terreux et de la plupart des métaux non ferreux (Cu^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, etc.), avec les ions lanthanides, fer, zirconium, etc.; le trilon ne comporte pas l'inconvénient indiqué ci-dessus. Cela veut dire que, dans des conditions déterminées, les divers cations, même s'ils ont des charges différentes, forment avec le complexon III des molécules ou des ions complexes pour lesquels le rapport moléculaire *métal*: *ligand* = 1 : 1. De cette manière, l'évolution des réactions multiphasées, qui aboutit à des relations non stœchiométriques entre le métal et le réactif jouant le rôle de l'atome central, est ici exclue.

Ces derniers temps, on a mis au point de nombreuses méthodes de dosage volumétrique de divers cations à l'aide du titrage des solutions de leurs sels par une solution étalon du complexon III. L'une de ces méthodes, la détermination de la dureté totale de l'eau, est examinée au § 116 (p. 474).

§ 106. Courbes de titrage d'après la méthode de précipitation

Les courbes de titrage ont une grande importance dans la méthode de précipitation. Supposons, par exemple, qu'on titre 100 ml de solution 0,1 N de NaCl par une solution 0,1 N de $AgNO_3$. Pour simplifier

les calculs, nous nous servirons d'une valeur arrondie de Kps_{AgCl} ($1 \cdot 10^{-10}$) et négligerons la modification de volume de la solution, qui se produit lors du titrage.

Au début (c'est-à-dire avant l'addition de $AgNO_3$), la concentration en ions Cl^- dans la solution est égale à la concentration totale de NaCl (10^{-1} *M*). En désignant par pCl le logarithme négatif de la concentration (plus exactement, de l'activité) des ions à doser Cl^-, on peut écrire:

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 10^{-1} = 1$$

Quand on ajoute 90 ml de solution de $AgNO_3$ à une solution de NaCl, 90 % de tous les ions Cl^- seront précipités sous forme de AgCl, leur concentration dans la solution sera diminuée de 10 fois, autrement dit elle deviendra égale à $1 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l. Par suite, pCl sera égal à 2*.

Etant donné que $[Cl^-] \cdot [Ag^+] = 10^{-10}$, la concentration en ions Ag^+ dans la solution devra à ce moment être égale à:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

Par conséquent

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log 10^{-8} = 8$$

De même, au moment où l'on a ajouté 99 ml de solution de $AgNO_3$ (c'est-à-dire lorsqu'on a titré 99 % de NaCl), nous obtiendrons:

$$[Cl^-] = 10^{-3} \qquad pCl = 3$$
$$[Ag^+] = 10^{-7} \qquad pAg = 7$$

Après avoir utilisé 99,9 ml de solution de $AgNO_3$, nous aurons:

$$[Cl^-] = 10^{-4} \qquad pCl = 4$$
$$[Ag^+] = 10^{-6} \qquad pAg = 6$$

Enfin, si pour 100 ml de solution 0,1 N de NaCl, on a ajouté une quantité équivalente de la solution 0,1 N de $AgNO_3$ (c'est-à-dire précisément 100 ml), il se forme une solution saturée de AgCl où les concentrations en ions Cl^- et Ag^+ sont égales. Par conséquent, au point équivalent

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$
$$pCl = pAg = 5$$

Lorsqu'on a déjà utilisé 100,1 ml de $AgNO_3$ (c'est-à-dire au moment où la solution est surtitrée de 0,1 %), l'excès des ions Ag^+ est égal

* Si on ne tient pas compte du changement de volume de la solution. En réalité, la concentration sera égale à:

$$\frac{10}{190} \cdot 10^{-1} = 5{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l} \quad \text{et} \quad pCl = 2{,}28$$

à la quantité des ions Ag^+ contenue dans 0,1 ml de solution de $AgNO_3$. Cela crée une concentration des ions Ag^+ égale à celle des ions Cl^- pour un excès de 0,1 ml de soluion de NaCl, c'est-à-dire 10^{-4} ion-g/l. Par conséquent, on a à ce moment

$$[Ag^+]=10^{-4} \quad pAg=4$$
$$[Cl^-]=10^{-6} \quad pCl=6$$

Avec l'addition de 101,0 ml de $AgNO_3$ on aura:

$$[Ag^+]=10^{-3} \quad pAg=3$$
$$[Cl^-]=10^{-7} \quad pCl=7, \text{ etc.}$$

Tableau 19

Variations de pCl et pAg lors du titrage de 100 ml de solution 0,1 N de NaCl par une solution 0,1 N de $AgNO_3$

$AgNO_3$ ajouté (en ml)	$[Cl^-]$	$[Ag^+]$	pCl	pAg
1	10^{-1}		1	
90	10^{-2}	10^{-8}	2	8
99	10^{-3}	10^{-7}	3	7
99,9	10^{-4}	10^{-6}	4	6
100 (point équivalent)	$\mathbf{10^{-5}}$	$\mathbf{10^{-5}}$	**5**	**5**
100,1	10^{-6}	10^{-4}	6	4
101,0	10^{-7}	10^{-3}	7	3
110,0	10^{-8}	10^{-2}	8	2
200,0	10^{-9}	10^{-1}	9	1

Les résultats des calculs de pAg et pCl sont réunis au *Tableau 19* et sont également représentés sur la fig. 59 où la courbe continue indique la variation de pCl et celle en pointillé la variation de pAg lors du titrage.

On voit d'après la fig. 59 que l'allure des courbes est ici dans l'ensemble analogue à celle que l'on observe dans d'autres méthodes d'analyse volumétrique, c'est-à-dire qu'auprès du point équivalent (pCl= pAg = 5), il se produit un saut brusque de pCl (de 4 à 6) et de pAg (de 6 à 4).

Il n'est pas difficile de remarquer que la valeur du saut dépend de la concentration des solutions. Ainsi, si ces concentrations étaient égales non pas à 0,1 N mais à 1 N, le saut commencerait pour pCl 3 et se terminerait pour pCl 7, c'est-à-dire qu'il constituerait non pas 2 mais 4 unités de pCl. Au contraire, la diminution de concentration

de la solution de NaCl et de $AgNO_3$ est accompagnée d'un rétrécissement ou même d'une disparition du saut sur la courbe de titrage.

Le saut de la courbe de titrage dépend non seulement des concentrations des solutions des corps qui réagissent, mais aussi de la valeur du produit de solubilité (Kps) du précipité. Ainsi, lors du titrage d'une solution 0,1 N de KI par une solution 0,1 N de $AgNO_3$,

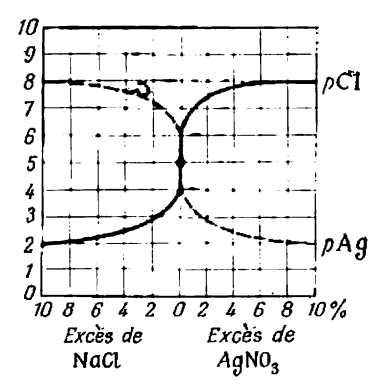


Fig. 59. Courbe de titrage d'une solution de NaCl 0,1 N par une solution de $AgNO_3$ 0,1 N (ou réciproquement)

le précipité de AgI qui se forme a un Kps égal à $\sim 1\cdot10^{-16}$, c'est-à-dire qu'il est environ un million de fois plus faible que Kps_{AgCl}. Par conséquent, le point équivalent se trouve ici pour $[I^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8}$ ion-g/l, c'est-à-dire pour pI = pAg = 8; le saut de pI commence à pI 4 et se termine* à pI 12, c'est-à-dire qu'il embrasse 8 unités complètes de pI. Par conséquent, *plus le produit de solubilité du composé qui se forme lors du titrage est faible, plus large est le domaine du saut sur la courbe de titrage.* Au contraire, si la valeur du Kps du précipité est grande, le domaine du saut se rétrécit et peut même disparaître complètement. Par exemple, en cas de titrage d'une solution 0,1 N de $Pb(NO_3)_2$ par une solution 0,1 N de Na_2SO_4 conformément à $Kps_{PbSO_4} = 1\cdot10^{-8}$, le saut de pPb est égal en tout à $\sim$ 0,4 unité; lors de la précipitation de $CaSO_4$ (Kps = $6\cdot10^{-5}$) le saut est absent.

Le calcul des courbes de titrage dans le cas de la formation de précipités semblables à $PbSO_4$ ou $CaSO_4$ est quelque peu plus compliqué. Ici il n'est déjà plus possible de négliger la quantité d'ions transmis par le précipité à la solution. Calculons, par exemple, pPb au début du saut lors du titrage d'un sel

* En effet, pour un excès de 0,1 ml de solution de nitrate d'argent, $[Ag^+] =$ $^{-4}$ et $[I^-] = \frac{10^{-16}}{10^{-4}} = 10^{-12}$. Par conséquent, à ce moment pI est égal à 12.

de plomb (voir ci-dessus). La concentration des ions Pb^{++} à ce moment est composée de: a) 10^{-4} ion-g/l qui n'ont pas été titrés et b) x ion-g/l transmis à la solution par le précipité de $PbSO_4$. Ce précipité créant la même concentration, c'est-à-dire x ion-g/l, d'ions SO_4^{--}, on peut écrire:

$$x(10^{-4}+x)=10^{-8}$$

ou

$$x^2+10^{-4}x-10^{-8}=0$$

En résolvant cette équation du second degré, nous obtiendrons:

$$x=[SO_4^{--}]=-\frac{10^{-4}}{2}+\sqrt{\frac{10^{-8}}{4}+10^{-8}}=$$

$$=-0{,}5\cdot 10^{-4}+1{,}12\cdot 10^{-4}=0{,}62\cdot 10^{-4}\ \text{ion-g/l}$$

Par conséquent,

$$[Pb^{++}]=10^{-4}+x=10^{-4}+0{,}62\cdot 10^{-4}=1{,}62\cdot 10^{-4}$$

et

$$pPb=-\log 1{,}62\cdot 10^{-4}=3{,}79$$

Nous trouverons de même que pour un excès de 0,1 ml de solution de sulfate:

$$[Pb^{++}]=x \quad \text{et} \quad [SO_4^{--}]=10^{-4}+x$$

d'où

$$x\,(10^{-4}+x)=10^{-8}; \quad x=[Pb^{++}]=0{,}62\cdot 10^{-4}$$

$$pPb=-\log 0{,}62\cdot 10^{-4}=4{,}21$$

Par conséquent, le saut est égal dans ce cas à 4,21—3,79 = 0,42 unité de pPb.

Etant donné que la possibilité de fixer exactement le point équivalent est liée, comme on le sait, à la présence d'un saut assez important sur la courbe de titrage, le rétrécissement de ce saut, dont on a parlé ci-dessus et qui est lié à l'accroissement de la valeur du Kps du précipité, explique pourquoi l'on utilise dans l'analyse volumétrique uniquement les réactions de précipitation pour lesquelles le précipité formé est pratiquement insoluble (Kps_{MeA} est de l'ordre de 10^{-10} ou moins).

Il convient de remarquer que les calculs des courbes de titrage d'après la valeur du produit de solubilité du précipité, examinés ci-dessus, ne sont qu'approximatifs. En réalité, ce problème est rendu beaucoup plus compliqué par les phénomènes d'adsorption (coprécipitation), dont l'influence a été négligée lors du calcul.

§ 107. Procédés de fixation du point équivalent

Il existe plusieurs procédés différents de fixation du point équivalent lors du titrage par la méthode de précipitation. Nous n'examinerons ici que ceux qui sont utilisés dans l'argentométrie.

Méthode sans indicateur (Gay-Lussac). Si on titre une solution de NaBr par une solution de $AgNO_3$ (ou inversement), il se déroule la réaction :

$$NaBr + AgNO_3 = \downarrow AgBr + NaNO_3$$

Il est évident que le précipité de AgBr ne se déposera que tant qu'il existera dans la solution un excès d'ions Br^-. Pour cette raison, en prélevant à la fin du titrage de petites portions de la solution titrée et en leur ajoutant une goutte de la solution de $AgNO_3$ diluée 10 fois son volume, on peut déceler avec précision le moment où le précipité cesse de se former. Dans le cas considéré, cela est rendu beaucoup plus facile parce que, auprès du point équivalent, le précipité de AgBr, en se coagulant, se rassemble sur le fond du récipient sous forme de gros flocons caillebottés. La solution s'éclaircit rapidement; ce phénomène est accéléré si l'on mélange énergiquement ou si l'on agite la solution.

Dans le cas de la précipitation de AgCl, corps pour lequel le produit de solubilité ($1,56 \cdot 10^{-10}$) n'est pas si faible que pour AgBr ($7,7 \cdot 10^{-13}$), la procédure de travail doit être quelque peu plus compliquée. Or, une solution saturée de AgCl, obtenue au point équivalent, donne lieu à la formation d'un trouble très marqué aussi bien avec une solution de $AgNO_3$ qu'avec celle de NaCl (pour l'abaissement de la solubilité de AgCl, dû à l'introduction d'ions communs, voir § 19). Ce trouble est tout à fait identique dans les deux cas. Toutefois, cela ne se produit qu'au point équivalent. Si la solution est sous-titrée et qu'il s'y trouve un petit excès d'ions Cl^-, le trouble, en cas d'addition de $AgNO_3$, sera évidemment plus grand qu'en cas d'addition de NaCl. Au contraire, si la solution est peu surtitrée, NaCl provoquera un trouble plus grand que ne le fait $AgNO_3$.

Par conséquent, pour fixer le point équivalent, il faudra prélever à la fin du titrage deux prises d'essai identiques de solution et agir sur l'une d'elles par une goutte de solution de $AgNO_3$ et sur l'autre par une goutte de solution de NaCl, de concentration égale. On termine le titrage lorsqu'on obtient une intensité identique du trouble dans les deux prises d'essai.

Cette «méthode de trouble égal», bien qu'elle nécessite le prélèvement pour les prises d'essai d'une certaine partie de la solution titrée, est une des méthodes les plus précises de l'analyse volumétrique*. Toutefois, elle exige de l'habitude et est assez minutieuse.

* Ainsi qu'on l'a déjà indiqué lors de l'examen de la question du titrage avec des indicateurs extérieurs (p. 412), l'erreur, liée au prélèvement des prises d'essai, peut être rendue si faible qu'il sera possible de l'éliminer. La méthode de trouble égal, proposée en 1832 par Gay-Lussac, est une des premières méthodes de l'analyse volumétrique. Elle a été utilisée ultérieurement pour une détermination très précise des masses atomiques des halogènes et de l'argent.

Pour cette raison, on se sert le plus souvent dans la pratique des méthodes argentométriques avec utilisation d'indicateurs.

Méthodes avec utilisation d'indicateurs. On se sert le plus souvent lors du titrage argentométrique, à titre d'indicateurs, de solutions de chromate de potassium K_2CrO_4 (méthode de Mohr) ou d'aluns ferroammoniacaux $NH_4Fe(SO_4)_2$ (méthode de Volhard).

L'utilisation de K_2CrO_4 à titre d'indicateur est basée sur la propriété de l'ion CrO_4^{--} de donner avec l'ion Ag^+ un précipité rouge brique de Ag_2CrO_4 qui ne commence toutefois à se déposer qu'après que les ions Cl^- à doser ont été pratiquement tous précipités sous forme de AgCl.

La cause de ce phénomène réside dans la différence des valeurs de Kps du chlorure et du chromate d'argent. Supposons qu'on titre par une solution de $AgNO_3$ une solution 0,1 N de NaCl contenant également l'indicateur K_2CrO_4 ayant une concentration de 10^{-2} M. Dans ce cas, chacun des précipités (AgCl et $AgCrO_4$) ne commence à se déposer qu'après que son produit de solubilité se trouve dépassé. Etant donné que la valeur de Kps_{AgCl} est égale à $\sim 10^{-10}$, il faudra pour atteindre ce Kps une concentration en ions Ag^+ dans la solution égale à:

$$[Ag^+] = \frac{Kps_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ ion-g/l}$$

Calculons maintenant pour quelle concentration des ions d'argent commencera la précipitation de Ag_2CrO_4. Le produit de solubilité de ce corps est égal à:

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{--}] = Kps_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

d'où

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{Kps_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

De cette manière, le produit de solubilité de AgCl est acquis avant le moment où on l'obtiendrait dans le cas de Ag_2CrO_4 ($1,05 \cdot 10^{-5}$ ion-g/l), c'est-à-dire pour une concentration en ions Ag^+ plus faible (10^{-9} ion-g/l). C'est précisément pour cela que AgCl doit se déposer en premier lieu. Toutefois, étant donné que le produit $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$ reste tout le temps (approximativement) constant, la concentration en ions Ag^+ dans la solution doit progressivement augmenter*. Ainsi, on obtient enfin la concentration en ions Ag^+ correspondant à $Kps_{Ag_2CrO_4}$, c'est-à-dire à:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{Kps_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

---

* Voir, par exemple, le *Tableau 19* (p. 449) où cette augmentation de concentration en ions $[Ag^+]$ est particulièrement bien visible.

A partir de ce moment, Ag_2CrO_4 commencera également à précipiter en même temps que AgCl; le précipité qui forme un trouble dans le liquide acquerra une coloration rouge-brun sur laquelle on terminera le titrage. D'après l'équation

$$[Ag^+]\cdot[Cl^-]=Kps_{AgCl}$$

il n'est pas difficile de calculer quelle sera la concentration en ions Cl^- dans la solution à ce moment:

$$[Cl^-]=\frac{Kps_{AgCl}}{[Ag^+]}=\frac{10^{-10}}{1{,}05\cdot10^{-5}}\approx9{,}5\cdot10^{-6}\ \text{ion-g/l}$$

De cette manière, le dépôt du précipité Ag_2CrO_4 commence en effet seulement après qu'on a pratiquement fait précipiter tous les ions Cl^- sous forme de AgCl.

La valeur de $pCl = -\log 1{,}05\cdot10^{-6} \approx 5{,}03$, qui se trouve à l'intérieur du domaine du saut sur la courbe de titrage (4—6), correspond à la concentration en ions Cl^- demeurés dans la solution, concentration trouvée ci-dessus. Cela témoigne de ce que l'indicateur considéré, lorsque sa concentration atteint approximativement 10^{-2} M, permet de fixer avec suffisamment de précision le point équivalent lors du titrage.

Il n'est pas difficile de calculer pour quelle concentration en ions CrO_4^{--} le début de la précipitation correspondrait exactement au point équivalent. En effet, dans ce point $[Cl^-] = 10^{-5}$. Par conséquent, en raisonnant comme auparavant, on pourra écrire:

$$\sqrt{\frac{1{,}1\cdot10^{-12}}{[CrO_4^{--}]}}=\frac{10^{-10}}{10^{-5}}$$

d'où

$$[CrO_4^{--}]=1{,}1\cdot10^{-2}\ M$$

L'utilisation des ions Fe^{+++} à titre d'indicateur est basée sur leur propriété de donner avec les ions CNS^- un thiocyanate de fer, intensément coloré en rouge*:

$$Fe^{+++}+3CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

En même temps, l'ion CNS^- forme avec l'ion Ag^+ un sel peu soluble de AgCNS ($Kps \approx 1\cdot10^{-12}$). Cela permet de titrer les solutions de sels d'argent par une solution de NH_4CNS (ou de KCNS) en présence d'un indicateur: d'une solution d'un sel de fer-(III) ou, plus exactement, d'aluns ferro-ammoniacaux $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot12H_2O$; la réaction a lieu d'après l'équation:

$$AgNO_3+NH_4CNS=\downarrow AgCNS+NH_4NO_3$$

* Ainsi qu'ont montré les recherches de A. Babko, il se forme ici en réalité des ions complexes dus à la combinaison de l'ion ferrique à l'ion thiocyanate, par exemple $[Fe(CNS)]^{++}$, $[Fe(CNS)_2]^+$, etc.

Tant que le point équivalent ne sera pas atteint, la concentration en ions CNS^- qui restent dans la solution est tellement faible qu'il ne se produit pas de formation de $Fe(CNS)_3$. Mais la première goutte excédentaire de la solution de NH_4CNS augmente tellement cette concentration que la réaction indiquée se déroulera et la solution acquerra une coloration rouge-orange plus ou moins intense.

En appliquant le procédé de titrage inverse, cette méthode, appelée «thiocyanométrie», peut également être utilisée pour le dosage des bromures et des chlorures. Ainsi, par exemple, le dosage thiocyanométrique des bromures a lieu d'après le schéma:

$$Br^- + Ag^+(\text{excès}) \longrightarrow \downarrow AgBr + Ag^+ \ (\text{résidu})$$

$$Ag^+(\text{résidu}) + CNS^- \longrightarrow \downarrow AgCNS \ (\text{titrage})$$

On dose de la même façon les chlorures. Lors du dosage des bromures, la fin du titrage est très nette, c'est-à-dire qu'il apparaît une coloration rouge stable de la solution titrée dès qu'on a ajouté la première goutte excédentaire de la solution étalon de NH_4CNS. Au contraire, au cas où l'on dose des chlorures, cette coloration disparaît au bout d'un certain temps si on mélange la solution. Cela s'explique par le fait que, contrairement à AgBr ($Kps \approx 10^{-13}$), le précipité de AgCl ($Kps \approx 10^{-10}$) est plus soluble que AgCNS ($Kps \approx 10^{-12}$). Par conséquent, la concentration en ions Ag^+ dans une solution saturée de AgCl se trouve être suffisante pour que Kps_{AgCNS} soit dépassé, c'est-à-dire pour qu'il se déroule la réaction:

$$Fe(CNS)_3 + 3AgCl \rightleftarrows FeCl_3 + 3AgCNS \qquad (1)$$

Par suite de cette réaction qui s'accompagne d'une disparition de $Fe(CNS)_3$ de la solution, celle-ci se décolore. La décoloration ne cessera évidemment qu'au moment où il s'établira un équilibre entre les deux phases solides (c'est-à-dire entre AgCl et AgCNS) et la solution. Quant à l'équilibre, il s'installe au moment où la concentration en ions Ag^+ dans la solution correspond simultanément aux deux équations:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = Kps_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$
$$[Ag^+] \cdot [CNS^-] = Kps_{AgCNS} = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

En divisant membre à membre la première de ces équations par la deuxième, nous obtiendrons:

$$\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]} = \frac{Kps_{AgCl}}{Kps_{AgCNS}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{1,16 \cdot 10^{-12}} \approx 135$$

Par conséquent, pour que la décoloration cesse, il faut que la concentration en ions Cl^- qui se forment au cours de la réaction (1)

dépasse celle en ions CNS^- de $\sim$ 135 fois. Donc, pour obtenir une coloration stable de la solution lors du titrage, il faudrait la surtitrer assez fortement.

Il n'est pas difficile de calculer de combien il faudrait surtitrer la solution pour que la coloration due à la formation de $Fe(CNS)_3$ cesse de disparaître. L'expérience montre que cette coloration devient décelable s'il apparaît dans la solution un excès d'ions CNS^- égal à $\sim 10^{-5}$ ion -g/l. Supposons qu'on a ajouté 0,1 ml d'excès d'une solution 0,1 N de NH_4CNS à 100 ml de suspension de AgCl et de AgCNS, qui s'est créée au point équivalent. Dans ce cas, on introduira dans la solution $0,1 \cdot 0,1 = 10^{-2}$ équivalent-mg d'ions CNS^- et, comme ils se répartissent régulièrement dans le volume de 100 ml, chaque millilitre de la solution contiendra $10^{-2} \cdot 100 = 10^{-4}$ équivalent-mg. La concentration en ions CNS^- dans la solution (exprimée en ion-g/l) sera la même dans le premier moment qui suit l'addition de NH_4CNS. Etant donné que cette concentration dépasse la valeur de 10^{-5} ion-g/l, la coloration doit apparaître. Toutefois, par suite de la réaction entre les ions CNS^- et le précipité de AgCl, la plus grande partie, c'est-à-dire $^{135}/_{136}$ des ions CNS^- excédentaires introduits dans la solution, passera dans le précipité en déplaçant hors de celui-ci une quantité équivalente d'ions Cl^-. Après établissement de l'équilibre, il ne restera dans la solution que $^{1}/_{136}$ de ces ions Cl^-, ou $10^{-4} : 136 \approx 0,007 \cdot 10^{-4} = 7.10^{-7}$ ion-g/l. Vu que $7 \cdot 10^{-7} < 10^{-5}$, la coloration de la solution disparaîtra.

Si, au lieu de 0,1 ml, on avait introduit dans la solution un excès de NH_4Cl égal à 1 ml de solution 0,1 N, après établissement de l'équilibre dans la solution il resterait 10 fois plus d'ions CNS^- que dans le cas examiné ci-dessus, c'est-à-dire $7 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l. Cette valeur est elle aussi inférieure à 10^{-5} et, pour cette raison, lorsqu'on surtitre de l ml, la coloration disparaît. Pour obtenir une coloration stable, il est indispensable de respecter la condition suivante:

$$7 \cdot 10^{-6} \cdot V \gg 10^{-5}$$

d'où

$$V \geqslant 1,4 \text{ ml}$$

où V est le volume de l'excès de la solution avec laquelle on titre.

L'expérience montre qu'en réalité il faut surtitrer la solution même davantage (d'environ 2,5 ml).

D'après ce qui vient d'être dit, il est clair que lors du titrage considéré, on ne doit pas chercher à obtenir une coloration stable. Il faut se servir de la circonstance suivante: avant l'obtention du point équivalent, la coloration apparue disparaît très vite lorsqu'on mélange la solution. Quand ce point est atteint, la coloration commence à disparaître relativement lentement. On peut rendre la fin du titrage plus marquée en ajoutant à la solution titrée 1-2 ml de nitrobenzène $C_6H_5NO_2$, de tétrachlorure de carbone CCl_4 ou de chloroforme $CHCl_3$. Ces corps, étant adsorbés en surface du précipité de AgCl, ralentissent fortement la réaction entre AgCl et $Fe(CNS)_3$.

Il vaut encore mieux ajouter à la solution de chlorure étudiée, dans un matras jaugé, un excès mesuré de solution de $AgNO_3$ et diluer avec de l'eau jusqu'à ce que le niveau de liquide atteigne le repère. On filtre ensuite une partie de la solution à travers un filtre sec;

on titre par une solution de thiocyanate un volume du filtrat mesuré à l'aide d'une pipette. Dans ce cas, le précipité de AgCl se trouve séparé de la solution et ne peut plus gêner le titrage.

Outre les méthodes décrites de fixation du point équivalent, on utilise en argentométrie des méthodes basées sur des phénomènes d'adsorption. Elles seront examinées plus en détail au § 108.

§ 108. Phénomènes d'adsorption au cours du titrage. Indicateurs d'adsorption

Les précipités qui se déposent au cours des réactions ne sont pas généralement des corps purs; ils contiennent certaines impuretés dues au phénomène de coprécipitation. Comme on le sait, une des causes de la coprécipitation, que l'on rencontre le plus souvent, est l'adsorption d'ions quelconques à la surface des particules du précipité. Outre l'adsorption, les causes de la coprécipitation peuvent résider dans la formation de cristaux mixtes ou de composés chimiques dont font partie le précipité et l'impureté coprécipitée, etc. (§ 27).

Lors des dosages volumétriques réalisés suivant la méthode de précipitation, il faut prendre au sérieux le phénomène de coprécipitation; en effet, il introduit dans les résultats de l'analyse une certaine erreur et peut parfois complètement déformer ceux-ci. L'influence de l'adsorption est particulièrement grande à cet égard.

On a déjà indiqué au § 27 que les précipités ayant un réseau cristallin ionique adsorbent, dans la plupart des cas, avec une force particulière leurs propres ions qui se trouvent dans la solution. Ainsi, par exemple, un précipité de AgI adsorbe le plus fortement les ions Ag^+ ou I^-, suivant que ce sont les uns ou les autres qui, à un moment donné, sont en excès dans la solution titrée. Pour cette raison, si on titre une solution de KI par une solution de $AgNO_3$, les particules du précipité de AgI adsorbent dans la solution les ions I^- avant que le point équivalent soit atteint; grâce à ce phénomène, les particules de AgI se chargent négativement. Ces particules à charge négative attireront dans la solution les « contre-ions » K^+, c'est-à-dire que le précipité contiendra KI en tant qu'impureté.

Au contraire, lorsque le point équivalent sera atteint, ainsi que lors du titrage inverse, ce sont les ions Ag^+ présents en excès et les contre-ions NO_3^- qui seront adsorbés par les particules de AgI; autrement dit, le précipité sera souillé par $AgNO_3$ (voir fig. 16).

On en voit clairement qu'*au cours du titrage la charge des particules change de signe* en passant par ce qu'on appelle le *point isoélectrique* correspondant à une charge nulle des particules. C'est uniquement en ce point que le précipité ne contient ni un excès d'ions Ag^+ ni un excès d'ions I^- et qu'il correspond exactement à sa formule AgI.

L'expérience montre que le point isoélectrique peut ne pas coïncider avec le point équivalent lors du titrage. Par exemple, auprès du point équivalent, le précipité de AgI adsorbe les ions I^- plus fortement que les ions Ag^+. Aussi, si on mélange des quantités équivalentes des solutions de KI et de $AgNO_3$, il se formera un précipité contenant un certain excès (environ 0,1%) d'ions I^- par rapport aux ions Ag^+. Conformément à cela, les concentrations en ions Ag^+ et I^- dans la solution ne seront pas équivalentes à 10^{-8} ion-g/l chacune, ainsi que cela devrait être au point équivalent du titrage pour $Kps_{AgI} = 10^{-16}$, mais seront égales à : $[Ag^+] = 10^{-6}$ ion-g/l et $[I^-] = 10^{-10}$ ion-g/l. Par conséquent, lorsqu'on titre une solution de KI par une solution de $AgNO_3$, un excès d'ions Ag^+ dans une solution est obtenu quelque peu en avance, c'est-à-dire que le titrage est terminé avant qu'on obtienne le point équivalent. Au contraire, lors du titrage d'une solution de $AgNO_3$ par une solution de KI, un excès d'ions I^-, dû à une plus forte adsorption de ces ions par le précipité, ne se manifeste qu'après que le point équivalent a été atteint, autrement dit, la solution est quelque peu surtitrée.

Donc, *la non-coïncidence, dont on a parlé ci-dessus, du point isoélectrique avec le point équivalent entraîne une certaine erreur lors du titrage.*

L'adsorption peut également causer une erreur d'analyse pour une autre raison. Ainsi qu'on le sait, l'adsorption est un phénomène réversible qui aboutit à un équilibre entre les ions adsorbés et ces mêmes ions dans la solution. Etant donné que lors du titrage la concentration de l'ion à doser dans la solution décroît progressivement, l'équilibre est constamment détruit et les ions adsorbés passent de la surface du précipité jusque dans la solution. Toutefois, cette libération du précipité des impuretés adsorbées par lui demande du temps et, pour cette raison, elle peut être insuffisamment complète. La partie des ions à doser, qui ne sera plus éliminée du précipité, n'entrera pas en réaction se déroulant lors du titrage, et le résultat d'analyse sera imprécis.

Pour éviter cela, il est indispensable d'achever le titrage très lentement en agitant énergiquement le contenu du matras après chaque goutte ajoutée de la solution qui sert au titrage, ce qui favorise un établissement plus rapide de l'équilibre d'adsorption.

Souvent, on réussit à diminuer fortement (ou même à l'éliminer) l'erreur due à l'adsorption en réduisant la surface totale du précipité. A ces fins, on le laisse reposer avec la solution mère ou on le chauffe. Ainsi, par exemple, l'erreur due à l'adsorption ayant lieu lors de la précipitation de AgI est éliminée en procédant au titrage à 95° (ou en laissant reposer le précipité avec la solution mère à la même température). Dans ces conditions, il se produit « un vieillissement » rapide du précipité de AgI, lié à une forte diminution de la surface

de ce corps. L'adsorption se réduit dans ce cas à un tel point qu'elle n'influence déjà plus le résultat d'analyse.

Toutefois, dans beaucoup d'autres cas, on ne réussit pas à diminuer l'adsorption (ou les autres formes de coprécipitation) d'une manière suffisante par des moyens accessibles. Pour cette raison, il devient impossible d'utiliser les réactions correspondantes dans l'analyse volumétrique. Tout ce qui vient d'être dit concerne particulièrement les précipités amorphes dans le genre de $Fe(OH)_3$, qui possèdent une surface énorme et, de ce fait, ont un pouvoir d'absorption très élevé.

Il semblerait, par exemple, que, vu la très faible solubilité du précipité de $Fe(OH)_3$ et la facilité de déceler un excès d'ions OH^-, il soit très facile de doser la quantité de fer-(III) dans la solution en titrant cette dernière par une base. Pourtant, en réalité, le titrage se trouve être impossible dans ce cas, les phénomènes d'adsorption déformant d'une façon très sensible les résultats obtenus*. On peut en dire autant d'un grand nombre d'autres réactions de précipitation.

Bien que l'adsorption soit une complication sérieuse au cours de l'analyse volumétrique opérée suivant la méthode de précipitation, on réussit toutefois à l'utiliser dans certains cas pour fixer le point équivalent.

Cela est réalisé par les méthodes suivantes.

Titrage pour obtention du point de clarification. On a montré ci-dessus que les particules de AgI qui se forment lors du titrage d'une solution de KI par une solution de $AgNO_3$ reçoivent des charges négatives en adsorbant les ions I^-. La présence de charges, comme on le sait, empêche les particules de s'unir pour former des agrégats plus importants et se déposer sur le fond du récipient. C'est pourquoi, lors du titrage il se forme tout d'abord non pas un précipité mais une solution colloïdale de AgI. Celle-ci a une coloration jaune verdâtre, parfois elle n'est même pas opalescente.

Avec l'augmentation du nombre d'ions I^- fixés par les ions Ag^+, les particules de AgI sont progressivement libérées des ions I^- qu'elles ont adsorbés (voir ci-dessus), et la charge de ces particules diminue. En fin de compte, la charge diminuera tellement qu'il se produira une coagulation des particules du précipité et leur dépôt en gros flocons caillebottés. La solution se clarifie alors complètement. Ce moment appelé *point de clarification* dépend dans une certaine mesure du degré de dilution de la solution d'iodure et de la rapidité de mélange de la solution pendant le titrage.

---

* En outre, l'utilisation de ce genre de réactions est rendue difficile par les caractères amphotères plus ou moins fortement exprimés de beaucoup d'hydroxydes.

Lors d'une forte dilution de la solution de KI et d'un mélange énergique, le point de clarification coïncide pratiquement avec le point équivalent. Pour le dosage quantitatif des ions I^- (ou Ag^+), on dilue la solution de KI jusqu'à ce qu'elle atteigne approximativement une concentration 0,004 N (par exemple, on ajoute ~ 500 ml d'eau à 20 ml de solution ~ 0,1 N), et on titre par une solution 0,1 N de $AgNO_3$ en y versant cette dernière par petites portions et en mélangeant énergiquement jusqu'à obtention du point de clarification.

Naturellement, on ne doit pas avoir dans la solution à titrer de cations à charge double ou multiple, autrement ils provoqueraient une coagulation prématurée du sol de AgI. De même, on peut titrer jusqu'au point de clarification une solution de sel de plomb par le molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ (dans ce cas, il se forme un précipité de $PbMoO_4$).

Titrage au moyen d'indicateurs d'adsorption. Cette méthode est basée sur l'adsorption par les précipités de certains colorants qui changent alors leur coloration. Par exemple, lors du titrage des bromures ou des iodures par une solution de $AgNO_3$, on utilise à titre d'indicateur le colorant éosine qui est un acide organique relativement faible. On le désigne conventionnellement par NE.

L'action de l'éosine est basée sur les propriétés suivantes. Les anions E^- se trouvant dans la solution de NaBr à titrer donnent à cette solution une coloration rose. Tant qu'on n'atteindra pas le point équivalent, les particules du précipité de AgBr, qui se forment au cours de la réaction, adsorbent les ions Br^- communs présents en excès dans la solution. Ces ions donnent aux particules une charge négative et empêchent l'adsorption par celles-ci des anions E^- du colorant. Toutefois, lors du passage par le point équivalent*, le signe de la charge des particules change par suite de l'adsorption par celles-ci des ions Ag^+ présents en excès. Dès que cela se produit, les particules positivement chargées de AgBr adsorbent immédiatement les anions de l'éosine E^-. Grâce à ce phénomène, la surface du précipité se colore en rouge-violet. C'est à ce moment qu'on doit terminer le titrage.

Etant donné que le changement de coloration des colorants, semblables à l'éosine, est lié à l'adsorption de leurs ions par les particules du précipité, ces colorants ont reçu la dénomination *d'indicateurs d'adsorption*.

Puisque l'adsorption se produit à la surface des particules du précipité, il est avantageux dans le cas considéré que cette surface soit la plus développée possible. Dans les solutions colloïdales, les particules (ayant une dimension de 1 à 100 mμ) disposent d'une surface totale particulièrement grande. Aussi, lors de l'utilisation des

* Plus exactement, par le point isoélectrique.

indicateurs d'adsorption, est-il particulièrement important que le produit de la réaction soit au moins partiellement présent sous forme d'une solution colloïdale. Si celle-ci vient à être coagulée à fond, la surface adsorbante diminuera tellement que le changement de coloration de l'indicateur ne sera plus brusque. Pour prévenir la coagulation des particules du précipité, lors du titrage au moyen d'indicateurs d'absorption on ajoute parfois à la solution quelque autre colloïde* protecteur, par exemple la dextrine, l'amidon ou des corps semblables.

L'utilisation d'un indicateur d'adsorption est possible seulement à condition que l'adsorption de cet indicateur par le précipité ne se produise pas trop tôt, ainsi que cela arrive, par exemple, lors du titrage des chlorures avec l'éosine. Dans ce cas, les anions de l'indicateur sont adsorbés par le précipité de AgCl bien avant le moment où tout Cl^- sera titré. Par conséquent, il se produit une espèce de « lutte » pour la possession de la surface adsorbante entre les anions de l'indicateur et les ions à doser (Cl^-). Il faut que les « vainqueurs » de cette « lutte » soient, même pour des concentrations faibles, les ions Cl^- et non les ions de l'indicateur (ainsi que cela se passe dans le cas de l'éosine). Autrement dit, il faut que les ions de l'indicateur soient plus faiblement adsorbés par le précipité que les ions à doser.

Le colorant fluorescéine, utilisé à titre d'indicateur lors du titrage des chlorures par le nitrate d'argent, satisfait à cette condition par rapport aux ions Cl^-. La coloration de la fluorescéine change par suite de l'adsorption par le précipité de AgCl, en virant du jaune-vert au rouge.

En utilisant la fluorescéine, il convient de tenir compte de ce que ce colorant est un acide très faible ($K \approx 10^{-8}$). On en voit clairement que les ions H^+ doivent fixer les anions de la fluorescéine à l'intérieur de molécules non dissociées d'un acide libre. Dans ce cas, la concentration en ions H^+ diminue tellement que la formation d'une couche d'adsorption colorée devient impossible. Pour cette raison, le titrage avec la fluorescéine doit avoir lieu dans un milieu neutre ou faiblement alcalin (pH allant de 7 à 10). L'éosine étant un acide notablement plus fort que la fluorescéine, le titrage par elle des bromures, des iodures et des thiocyanates est possible en milieu acide, par exemple pour un pH = 2 et même inférieur.

Si, au lieu de la fluorescéine, on utilise la dichlorofluorescéine qui est un acide plus fort, on peut également titrer les chlorures en milieu faiblement acide (même pour pH $\approx$ 4).

* Rappelons que les colloïdes protecteurs sont des systèmes colloïdaux dont les particules dispersées sont fortement hydratées; elles sont, pour cette raison, relativement stables par rapport aux électrolytes. Des particules du précipité de AgCl, en adsorbant les particules du colloïde protecteur, acquièrent de la stabilité et ne se coagulent pas sous l'action des électrolytes.

§ 109. Détermination du titre d'une solution de nitrate d'argent par la méthode de Mohr

La méthode de Mohr est basée sur le titrage d'une solution de sel d'un halogène (par exemple de NaCl) par une solution de $AgNO_3$ en présence de l'indicateur K_2CrO_4 (§ 107).

On termine le titrage au moment où la coloration de la suspension passe du jaune pur (ce qui s'explique par la présence dans la solution des ions CrO_4^{--}) au rouge-brun. La cause du changement de coloration est le début du dépôt du précipité rouge de $AgCrO_4$, qui, ainsi que cela a été montré au § 107, se produit près du point équivalent, c'est-à-dire au moment où, pratiquement, tout Cl^- est précipité sous forme de AgCl.

La solution étalon principale utilisée par la méthode considérée est une solution 0,1 N ou 0,05 N de $AgNO_3$. On la prépare à partir d'une prise d'essai précise de sel de $AgNO_3$ chimiquement pur, recristallisé. Le titre d'une solution de $AgNO_3$ changeant au cours de conservation, il est indispensable de le vérifier de temps en temps. On procède à la vérification du titre de la solution au moyen de NaCl chimiquement pur.

Au lieu de cela, on peut aussi préparer une solution titrée de $AgNO_3$ à partir du sel commercial qui n'est pas chimiquement pur et en déterminer le titre d'après NaCl chimiquement pur servant de substance de base*. On détermine parfois également le titre de $AgNO_3$ par voie gravimétrique en précipitant par une solution de chlorure un volume exactement mesuré d'une solution de $AgNO_3$ et en déterminant conformément aux règles de l'analyse gravimétrique (§ 40) le poids du précipité de AgCl qui se forme.

On décrit ci-dessous la marche des travaux à suivre pour la détermination du titre d'une solution de $AgNO_3$ d'après NaCl.

Mode opératoire. Prélever, en la pesant sur une balance de haute précision, une quantité de NaCl chimiquement pur telle qu'après dissolution de la prise d'essai dans un matras jaugé de 250 ml de capacité on obtienne une solution environ 0,1 N ou 0,05 N; calculer la normalité de cette solution.

---

* On obtient NaCl chimiquement pur, pour la détermination du titre, en ajoutant à une solution concentrée de NaCl commercial le plus chimiquement pur possible HCl concentré (ou en faisant passer HCl gazeux à travers la solution). Au cours de cette opération, la solubilité de NaCl diminue sous l'influence des ions Cl^- communs, et une partie de HCl se dépose en précipité. Les cristaux formés, après séparation de la solution et lavage° sont calcinés sur un brûleur à alcool (et non sur un brûleur à gaz) ou bien dans un four électrique à une température de 500 à 600, afin d'éliminer HCl et l'eau.

Après avoir préparé de cette manière une solution titrée de la substance de base, passer à la détermination du titre de la solution étudiée de $AgNO_3$.

Pour cela, après avoir prélevé 25,00 ml de solution de NaCl et y ajouté 0,5-1 ml de solution de K_2CrO_4 à 5 %, titrer le liquide par la solution étudiée de $AgNO_3$. Mélanger énergiquement pendant le titrage le contenu de matras afin que l'équilibre d'adsorption ait le temps de s'établir (p. 458). Il faut surprendre le moment où la coloration jaune pur du liquide (contenant le précipité qui le trouble) acquerra après addition d'une seule goutte de $AgNO_3$ une nuance légèrement rougeâtre (commencement du dépôt de Ag_2CrO_4). *Ne verser en aucun cas dans l'évier le contenu du matras après la fin du titrage; le rassembler dans un récipient spécialement destiné à cette opération.* Les précipités de chlorure d'argent rassemblés sont de nouveau transformés en $AgNO_3$. Tout ce qui vient d'être dit concerne également les autres dosages argentométriques.

Répéter 2-3 fois le titrage précis et prendre la moyenne des résultats.

Calculs. Après avoir évalué par la méthode ordinaire la normalité de la solution de $AgNO_3$, la convertir en titre de $AgNO_3$ d'après le chlore (p. 248). Par exemple, si la normalité de la solution de $AgNO_3$ est égale à 0,1012, on a

$$T_{AgNO_3/Cl} = \frac{0,1012 \cdot 35,45}{1000} = 0,003587 \text{ g/ml de chlore}$$

En multipliant cette valeur par le nombre de millilitres de la solution de $AgNO_3$ utilisée pour le titrage, nous obtiendrons la quantité cherchée de grammes de Cl^- dans 25,00 ml de solution à titrer. Cette méthode de calcul est particulièrement commode pour les dosages en masse de Cl^-. Au lieu de cette méthode, on peut évidemment se servir aussi du procédé ordinaire.

La méthode de Mohr est appliquée pour le dosage de l'argent, des chlorures et des bromures (il est impossible de doser les iodures et les thiocyanates en employant cette méthode, les résultats étant fortement déformés par suite de phénomènes d'adsorption).

Quoi qu'on dose suivant la méthode de Mohr, que ce soit des sels d'halogènes ou ceux d'argent, l'ordre de titrage doit être toujours le même que pour la détermination du titre de $AgNO_3$. Autrement dit, *il est toujours indispensable d'ajouter à un volume mesuré de sel d'halogène une solution de sel d'argent provenant d'une burette*: c'est la seule façon d'obtenir un changement brusque de coloration à la fin du titrage.

Il faut, en outre, tenir compte de ce que la *méthode de Mohr est applicable uniquement aux titrages en milieu neutre ou faiblement*

alcalin (pH 6,5 à 10), étant donné que Ag_2CrO_4 est soluble dans les acides et qu'il ne peut se déposer en leur présence*.

Si la solution à analyser a une réaction acide, on la neutralise par une solution de borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ou par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. Ces deux solutions ne doivent évidemment pas contenir de chlorures; on s'en assure en dissolvant un peu du sel correspondant dans de l'eau et en agissant sur la solution, après l'avoir acidulée avec HNO_3, par une solution de $AgNO_3$.

Une autre condition de l'application de la méthode de Mohr est *l'absence dans la solution étudiée de cations donnant des précipités avec l'ion* CrO_4^{--}. Tels sont, par exemple, Ba^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, etc. Certains anions, qui forment des précipités avec l'ion Ag^+, sont aussi gênants (par exemple PO_4^{---}, AsO_4^{---}, CO_3^{--}, $C_2O_4^{---}$, etc.). Tout cela limite fortement l'application de la méthode considérée. La méthode thiocyanométrique (méthode de Volhard) a un emploi plus étendu.

§ 110. Détermination du titre d'une solution de thiocyanate d'ammonium

Ainsi qu'on l'a déjà indiqué (§ 106), la méthode thiocyanométrique de dosage de l'argent et des halogènes est basée sur la réaction:

$$AgNO_3 + NH_4CNS = \downarrow AgCNS + NH_4NO_3$$

L'indicateur dans cette méthode est l'ion Fe^{+++} qui fournit la possibilité de découvrir un excès de NH_4CNS dans une solution grâce à la formation de thiocyanate de fer $Fe(CNS)_3$ qui est un corps soluble dans l'eau, de couleur rouge. La solution saturée d'aluns ferro-ammoniacaux $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, à laquelle on a ajouté un peu de HNO_3 concentré afin de contrecarrer l'hydrolyse et de détruire la couleur brune de la solution, qui lui est due, sert pratiquement d'indicateur. Contrairement à la méthode de Mohr, ici *la présence d'un acide, loin de nuire au titrage, favorise au contraire l'obtention de résultats plus précis*. La présence dans la solution d'ions Ba^{++}, Pb^{++}, Bi^{++}, etc., n'est pas gênante non plus. Il n'y a que les sels de mercure et les oxydants qui gênent le titrage, étant donné que les premiers font précipiter l'ion CNS^- et les seconds oxydent cet ion.

Les principales solutions étalons sont celles de $AgNO_3$ et de NH_4CNS (ou de KCNS). Le titre de la première solution peut être déterminé d'après la méthode de Mohr, ainsi que cela a été décrit au paragraphe

* En milieu fortement alcalin (pH > 10), il se forme un précipité de Ag_2O. En présence de sels d'ammonium, le domaine des valeurs de pH doit être rétréci de 6,5 à 7,2, sinon l'ammoniac qui se dégage fixera des ions argent dans le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$. Il va de soi que la méthode de Mohr n'est pas applicable non plus en présence de sels ayant une réaction acide par suite de l'hydrolyse.

précédent. La détermination du titre de la solution de thiocyanate sera décrite ci-dessous*.

Mode opératoire. Placer dans une burette la solution environ 0,1 N (ou 0,05 N) étudiée de NH_4CNS (ou de KCNS) et titrer avec elle une solution de $AgNO_3$ de concentration connue, après avoir préalablement dilué cette solution avec de l'eau jusqu'à ce que son volume atteigne 100 ml et après avoir ajouté 2 à 3 ml de solution d'un indicateur. Procéder énergiquement à l'addition de NH_4CNS en mélangeant le liquide et continuer jusqu'à apparition d'une coloration rougeâtre durable. Répéter 2 à 3 fois le titrage précis et prendre la moyenne des résultats obtenus.

Calculs. Calculer la normalité de la solution de NH_4CNS et son titre d'après l'argent, en se servant du procédé ordinaire.

L'expression de la concentration de la solution de NH_4CNS, en se servant de son titre d'après l'argent, est commode parce qu'on emploie cette solution pour les dosages en masse de l'argent dans ses sels et ses alliages.

Les alliages d'argent sont préalablement dissous dans HNO_3; la solution obtenue est titrée par NH_4CNS de la même manière que cela se fait lorsqu'on détermine le titre de NH_4CNS, ce qui a été décrit ci-dessus.

§ 111. Méthode thiocyanométrique du dosage des halogènes

Ainsi que cela a été déjà décrit au § 107, on peut, en se servant de la méthode thiocyanométrique, doser non seulement la teneur en argent, mais aussi en sels d'halogènes.

Mode opératoire. Prélever une prise d'essai d'un sel quelconque d'halogène, par exemple de NaBr, en la pesant sur une balance de précision de telle manière qu'après dissolution dans un matras jaugé on obtienne une solution 0,1 N (ou 0,05 N).

Après avoir prélevé à l'aide d'une pipette une partie aliquote (25,00 ml) de cette solution, verser d'une burette un excès volontaire (par exemple 40,00 ml) d'une solution titrée de $AgNO_3$. Ensuite titrer, sans filtrer le précipité, la quantité de $AgNO_3$ qui n'a pas réagi par une solution de NH_4CNS, ainsi que cela a été décrit au paragraphe précédent. Répéter le dosage 2 à 3 fois et prendre la moyenne des résultats obtenus.

---

* Conformément à la règle citée p. 237, il serait plus exact de déterminer le titre de $AgNO_3$ (voir § 111) en partant d'une prise d'essai de sel chimiquement pur d'un halogène correspondant (par exemple de NaBr), après avoir déterminé le rapport entre les titres des solutions de NH_4CNS et de $AgNO_3$ comme cela est décrit dans le présent paragraphe. Au lieu de cela, afin de gagner du temps, on a décrit une méthode moins précise qui lie la thiocyanométrie à la méthode de Mohr.

Calculs. Le calcul peut être fait de diverses manières. On peut, par exemple, calculer d'après l'équation $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$ à combien de millilitres de solution de $AgNO_3$ correspond le volume de solution de NH_4CNS, qui a été utilisé pour le titrage inverse. La différence montrera combien de millilitres de solution de $AgNO_3$ sont utilisés pour la précipitation de Br^-. Ensuite, en tenant compte de ce que l'équivalent-gramme de brome est égal à l'atome-gramme du même corps (79,91 g), on trouvera par le procédé ordinaire la normalité de la solution de NaBr, la quantité totale de Br et la teneur p. cent de la prise d'essai en brome.

Si au lieu de Br^- on dose Cl^-, la fixation du point équivalent (§ 107) est rendue plus difficile par suite de la réaction

$$3AgCl + Fe(CNS)_3 = \downarrow 3AgCNS + FeCl_3$$

qui provoque la disparition progressive de la coloration de $Fe(CNS)_3$ lorsqu'on mélange le contenu du matras.

Pour rendre la coloration plus stable, on ajoute à la solution 1-2 ml de nitrobenzène* ($C_6H_5NO_2$) dont l'adsorption par le précipité de AgCl ralentit l'évolution de la réaction considérée. Il vaut encore mieux séparer par filtration une partie aliquote de la solution du précipité de AgCl (p. 456) et titrer cette partie par une solution de $AgNO_3$.

La méthode thiocyanométrique de dosage des chlorures n'est pas toujours applicable. Ainsi, il est impossible de l'utiliser si la solution étudiée a une coloration propre intense: rose dans le cas de sels de cobalt, verte dans le cas de ceux de nickel, bleue dans le cas de ceux de cuivre-(II), etc. La présence de substances peptisantes est également très indésirable (comme, par exemple, c'est le cas de l'analyse des émulsions de DDT): en augmentant la surface totale du précipité, elles accélèrent fortement la réaction entre le thiocyanate de fer et AgCl et, par là même, elles rendent la fin du titrage difficilement décelable malgré l'addition de nitrobenzène. On ne doit pas non plus avoir dans la solution d'oxydants capables d'oxyder les ions CNS^-.

§ 112. Dosage des halogènes par titrage avec le nitrate d'argent en présence d'indicateurs d'adsorption

La théorie de l'action des indicateurs d'adsorption a été examinée au § 108. Aussi ne décrira-t-on ici que le mode opératoire du dosage des halogènes par titrage avec $AgNO_3$ en présence d'indicateurs d'adsorption.

---

* Le nitrobenzène peut être remplacé par le tétrachlorure de carbone (CCl_4) ou par le chloroforme ($CHCl_3$).

Dosage des chlorures. Prélever, en pesant sur une balance de précision, une prise d'essai de chlorure à étudier (NaCl ou KCl) de manière qu'après la dissolution dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne une solution environ 0,1 N (ou 0,05 N). Ajouter à une partie aliquote (25,00 ml) de la solution un volume à peu près égal d'eau, 3 à 5 gouttes de solution de fluorescéine à 0,5 % et 10 ml de solution de dextrine (ou d'amidon) à 0,5% sans Cl^-. Titrer la solution obtenue en la mélangeant constamment *dans une lumière diffuse* par une solution de $AgNO_3$ jusqu'à ce que la coloration du contenu du matras vire brusquement du vert au rose vif. Répéter 2 à 3 fois un titrage précis et prendre la moyenne des résultats obtenus.

Calculer par la méthode ordinaire la teneur de la prise d'essai en chlore et exprimer les résultats en p. cent.

Rappelons qu'on ajoute à la solution la dextrine en tant que colloïde protecteur afin d'empêcher la coagulation de AgCl. On peut titrer également sans dextrine, mais dans ce cas le changement de coloration sera moins brusque. Lors du titrage avec la fluorescéine, il faut créer un milieu neutre ou faiblement alcalin (pH 6,5—10). Si à la place de la fluorescéine on emploie la dichlorofluorescéine, on peut procéder au titrage en milieu faiblement acide. La solution à titrer doit être protégée contre l'action directe des rayons solaires étant donné que les halogénures d'argent (qui contiennent un indicateur adsorbé par eux) sont très sensibles à l'action de la lumière. Sous l'action d'une lumière solaire vive, le précipité qui a rougi devient rapidement gris et puis noircit (décomposition).

Dosage des bromures, des iodures et des thiocyanates. On procède à ce dosage avec l'éosine* qui change sa coloration rose en rouge-violet. Avant la fin du titrage, il convient d'agiter fortement la solution. Le titrage est possible non seulement en milieu neutre, mais également en milieu acide (pour pH $\geqslant$ 2). Il vaut mieux aciduler légèrement les solutions neutres par de l'acide acétique.

L'addition du colloïde protecteur n'intensifie pas dans ce cas le changement de coloration qui est suffisamment brusque, même en présence de solutions très diluées.

§ 113. Dosage mercurométrique des chlorures

Lors du dosage mercurométrique des chlorures, on titre ces derniers par une solution de nitrate de mercure-(I). La réaction a lieu d'après l'équation:

$$2NaCl + Hg_2(NO_3)_2 = \downarrow HgCl_2 + 2NaNO_3$$

On peut utiliser à titre d'indicateur soit une solution de $Fe(CNS)_3$, soit une solution du réactif organique, diphénylcarbazone.

* On utilise une solution aqueuse à 0,5 % de sel sodique d'éosine. Lors du titrage, on utilise 4 à 6 gouttes d'indicateur pour 25 ml de solution 0,1 N.

Examinons plus en détail les deux méthodes.

1. En appliquant la première méthode, on obtient une solution d'indicateur $Fe(CNS)_3$ en ajoutant à la solution à titrer 1 ml de solution 0,05 N de NH_4CNS et 2 à 3 ml de solution concentrée* de $Fe(NO_3)_3$. L'action de l'indicateur est basée sur ce que dès que les ions Cl^- ont fini de se déposer, un excès d'ions Hg^{++} apparaît dans la solution. Ces ions entrent immédiatement en réaction avec les ions CNS^- à la suite de quoi $Fe(CNS)_3$ se décompose, et la coloration rouge de la solution disparaît. On doit vérifier par une expérience « à blanc » quel est le volume de la solution de $Hg_2(NO_3)_2$, utilisée pour la réaction effectuée à l'aide de l'indicateur. On soustrait ce volume de celui de $Hg_2(NO_3)_2$ employé pour le titrage du chlorure.

Quand on opère avec des sels de mercure, il faut se souvenir que tous les composés de ce métal sont de violents poisons! Aussi, faut-il respecter toutes les règles de sécurité, se laver souvent les mains, ne pas renverser de solutions, ne pas apporter au laboratoire de produits alimentaires, ne pas boire dans des récipients chimiques, etc.

Etant donné qu'il est impossible d'obtenir $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ à un état suffisamment pur, on prépare une solution étalon (environ 0,1 N) de ce corps à partir du sel commercial. Puis, on détermine le titre de la solution obtenue d'après NaCl chimiquement pur. Pour préparer la solution, on dissout 30 g de sel du commerce en chauffant faiblement dans 1 litre de solution environ 0,2 N de HNO_3.

La solution obtenue contient pour la plupart des cas une quantité notable d'ions Hg^{++} qui réagissent aussi bien avec les ions CNS^- qu'avec les ions Cl^-. Pour réduire les ions Hg^{++} en ions Hg_2^{++}, on ajoute dans le récipient contenant la solution obtenue un peu de mercure métallique; après avoir bien agité, on laisse reposer le liquide pendant au moins un jour. C'est seulement après cela qu'on procède à la détermination du titre de la solution. Le titre de la solution de $Hg_2(NO_3)_2$ ne change pas pendant plusieurs mois.

Mode opératoire. Prélever une prise d'essai de chlorure étudié (ou bien de NaCl chimiquement pur, si l'on détermine le titre d'une solution étalon) de manière qu'après dissolution de cette prise d'essai dans un matras jaugé de 250 ml de capacité, on obtienne une solution environ 0,1 N. Placer une partie aliquote (25 ml) de cette solution dans une fiole conique de 250 ml de capacité; y ajouter 1 ml (20 gouttes) de solution 0,05 N de NH_4CNS et 2 à 3 ml de solution concentrée de $Fe(NO_3)_3$. La solution étudiée prend alors une coloration rouge intense.

---

* Pour préparer $Fe(NO_3)_3$, on dissout du fil de fer dans de l'acide nitrique à 30 %; on évapore la solution jusqu'à obtention d'un résidu sec afin d'éliminer les oxydes de l'azote; on dissout la quantité nécessaire du résidu sec dans de l'eau acidulée par HNO_3.

Tout en mélangeant continuellement et soigneusement, titrer la solution colorée à l'aide d'une solution étalon de $Hg_2(NO_3)_2$ jusqu'à ce que la coloration disparaisse complètement après addition d'une dernière goutte. Répéter 2 à 3 fois le titrage précis et prendre la moyenne des résultats concordants.

Déterminer parallèlement le volume de la solution de $Hg_2(NO_3)_2$, qui est dépensée pour décolorer la quantité utilisée de l'indicateur. Pour cela, ajouter à 25 ml d'eau les mêmes quantités de solutions de NH_4CNS et de $Fe(NO_3)_3$, qui ont été versées lors du titrage; ajouter goutte à goutte la solution de $Hg_2(NO_3)_2$ jusqu'à décoloration. Noter le volume utilisé.

Calculs. Après avoir soustrait du volume de la solution de $Hg_2(NO_3)_2$ utilisée pour le titrage, celui de la solution dépensée pour la décoloration de l'indicateur, trouver le volume employé pour la précipitation des ions Cl^-. De là, calculer de la manière ordinaire la quantité totale de chlore dans la prise d'essai de chlorure et la teneur p. cent en chlore de cette dernière.

2. En suivant la deuxième méthode, on procède au titrage avec une solution de diphénylcarbazone à 1-2 % qui forme avec l'ion Hg_2^{++} un précipité de couleur bleue, soluble dans une solution 6 N de HNO_3. On peut procéder au dosage dans des conditions d'acidité différentes en commençant par des solutions 0,2 N et en terminant par des solutions 5 N de HNO_3. Parmi les avantages de cette méthode, il convient de mentionner la possibilité de titrage en milieu fortement acide, celle de titrage inverse, ainsi que de titrage dans des solutions colorées et troubles (la coloration du précipité au point final de titrage étant extrêmement intense).

Contrairement à ce qui se produit dans la méthode thiocyanométrique, le titrage est également possible en présence de substances peptisantes. La présence d'eau oxygénée ne gêne pas le dosage non plus, même si sa concentration est de 5 mol/l. Cette dernière circonstance permet de procéder au dosage des chlorures en présence d'une série de réducteurs et de certains oxydants (par exemple, de sulfite, sulfure, nitrite, permanganate, dichromate) dont les qualités destructrices s'expliquent par l'action d'un excès de H_2O_2 en milieu acide.

Le dosage d'après cette méthode s'opère de la manière suivante. On acidule préalablement la solution à étudier par un acide nitrique (ne contenant pas de chlorures), de telle manière que la concentration de cet acide dans la solution se trouve comprise entre les limites de 0,2 et 5 N. Après avoir ajouté l'indicateur, on procède au premier titrage, pour pouvoir s'orienter avec une précision à 1 ml près. Au cours de cette opération, au fur et à mesure qu'on ajoute la solution de $Hg_2(NO_3)_2$, la solution étudiée acquiert progressivement une coloration azur. Lors du passage par le point équivalent, cette teinte devient immédiatement bleu-violet. Pour que la coloration azur ne gêne pas

la fixation du point équivalent, on n'introduit l'indicateur dans la solution lors de titrages répétés qu'au moment où il ne reste à ajouter avant la fin du titrage que 1 à 2 ml de solution à titrer.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire une correction due à l'indicateur.

Il convient de ne pas procéder au titrage de la solution dans un lieu exposé à la lumière solaire.

§ 114. Dosage mercurimétrique des chlorures

Contrairement à la méthode mercurométrique du dosage des chlorures qui a été examinée au § 113 et qui est basée sur la précipitation des ions Cl^- par les ions Hg_2^{++}, lors de l'application de la méthode mercurimétrique* les ions Cl^- sont fixés par les ions Hg_2^{++} en un sel peu dissocié ($HgCl_2$). Au cours de ce phénomène, on procède au titrage par une solution de nitrate de mercure-(II). La réaction a lieu d'après l'équation:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 = HgCl_2 + 2NaNO_3$$

On utilise à titre d'indicateur une solution de nitroprussiate de sodium $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ qui forme avec les ions Hg^{++} un sel peu soluble. Toutefois, le sel $HgCl_2$, faiblement dissocié en ions, forme tellement peu d'ions Hg^{++} que la valeur du produit de solubilité du nitroprussiate de mercure n'est pas atteinte. Pour cette raison, le précipité de ce sel ne se forme lors du titrage qu'après que tout le chlorure a été titré et qu'il a apparu dans la solution un certain excès de nitrate de mercure $Hg(NO_3)_2$ bien dissocié. A cause de la présence de cet excès, il faut introduire une correction égale à 0,17 ml au cas où l'on utilise des solutions 0,1 N.

Il est encore plus commode de procéder au titrage avec une solution de diphénylcarbazone qui sert d'indicateur et qui forme avec les ions mercure un précipité de couleur bleue intense.

Rappelons que *lorsqu'on opère avec le sel de mercure, il est indispensable de respecter toutes les mesures de sécurité* (voir p. 468).

On utilise à titre de solution étalon une solution 0,1 N de $Hg(NO_3)_2$. Pour préparer cette solution, on pèse sur une balance technique 17 g de $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, on transfère la prise d'essai dans un matras jaugé de 1 litre et on ajoute environ 2 ml de HNO_3 concentré (pour éviter l'hydrolyse du sel de mercure) et un peu d'eau. Lorsque le sel est entièrement dissous, on amène le volume de la solution jusqu'au repère en la diluant par de l'eau, et l'on mélange convena-

* Les dénominations « mercurométrie » et « mercurimétrie » proviennent des termes « sel mercureux » et « sel mercurique » ce qui correspond respectivement aux sels du mercure monovalent et divalent.

blement. La normalité de la solution est déterminée d'après une solution environ 0,1 N de NaCl, de titre exactement connu. Au cours de cette opération, on dilue 20,00 à 25,00 ml de solution de NaCl avec de l'eau jusqu'à ce que la solution atteigne un volume de 100 ml et on opère ensuite ainsi que cela a été décrit ci-dessous.

Mode opératoire. On acidule 100 ml de solution neutre de chlorure par 4 ml de solution 0,2 N de HNO_3 et on ajoute 10 gouttes de solution alcoolisée à 1 % de diphénylcarbazone. On titre la solution par une solution étalon de $Hg(NO_3)_2$ jusqu'à obtention d'une coloration bleu-violet. On opère le calcul comme à l'ordinaire.

Cette méthode peut être également utilisée pour le dosage des bromures, mais l'acidité de la solution doit dans ce cas être de 0,15 à 0,20 N.

L. Koulberg et N. Moustafine ont proposé à titre d'indicateur convenable pour la mercurimétrie le β-nitroso-α-naphtol. Dans les solutions aqueuses de pH $\leqslant$ 6,5, ce corps ne réagit pas avec $HgCl_2$, mais forme un précipité rouge avec $Hg(NO_3)_2$. Pendant le dosage, on ajoute l'indicateur à la solution étudiée, faiblement acide, de manière qu'il n'y ait pas moins de 0,15 ml de solution alcoolisée saturée pour 10 ml de liquide à titrer, on titre par une solution de $Hg(NO_3)_2$ dont la concentration ne doit pas être inférieure à 0,025 N. Lors du titrage, la coloration jaune de la solution se maintient presque jusqu'au point équivalent. Immédiatement avant l'obtention du point considéré, la coloration passe à l'orange et au point équivalent lui-même apparaît un trouble rose ou un précipité rouge. Il est indispensable d'achever le titrage lentement parce que le précipité de mercure qui se dépose forme facilement des solutions sursaturées.

§ 115. Dosage du zinc par précipitation avec le ferrocyanure de potassium

La méthode est basée sur la précipitation de l'ion Zn^{++} d'une solution neutre ou faiblement acide par une solution titrée de $K_4[Fe(CN)_6]$. Dans le cas de $ZnSO_4$ la réaction a lieu d'après l'équation :

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$$

Jusqu'à un temps récent, lors de ce titrage on se servait pour la fixation du point équivalent de divers indicateurs extérieurs dont le meilleur est le nitrate d'uranyle qui forme avec $K_4[Fe(CN)_6]$ un précipité rouge-brun de sel d'uranyle. Actuellement, on utilise un indicateur intérieur plus commode, la diphénylamine (voir § 82), qui fait partie du groupe des indicateurs d'oxydo-réduction.

Le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ est un sel complexe de fer-(II) qui, comme d'autres composés du fer divalent, est doué de propriétés de réducteur. Lors de l'oxydation de $K_4[Fe(CN)_6]$ il se forme le sel correspondant du fer-(III) : le ferricyanure de potassium

$K_3[Fe(CN)_6]$ qui est un oxydant. Le mélange des deux sels est un couple d'oxydo-réduction dont le potentiel est déterminé par l'équation:

$$E = 0{,}36 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{---}]}{[Fe(CN)_6^{====}]} \qquad (1)$$

Si l'on ajoute à un volume mesuré d'une solution titrée de $K_4[Fe(CN)_6]$ une petite quantité d'une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$, le potentiel d'oxydation de la solution sera considérablement inférieur à celui qui est nécessaire pour changer la coloration de la diphénylamine introduite dans la solution (zone de virage 0,73 à 0,79 V) et la solution restera incolore. Si on titre cette solution par la solution étudiée de sel de zinc, au fur et à mesure de la précipitation des ions $[Fe(CN)_6]^{====}$ sous forme de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, le potentiel d'oxydation de la solution augmentera conformément à l'équation (1). Par contre, quand les ions $[Fe(CN)_6]^{====}$ seront précipités à fond, le potentiel augmentera tellement que la zone de virage de la diphénylamine sera atteinte et la coloration de cette dernière passera au bleu-violet.

On peut également procéder au titrage dans l'ordre inverse. On ajoute à une solution acide de sel de zinc des solutions de $K_3[Fe(CN)_6]$ et de diphénylamine, la solution à étudier se colorant en bleu-violet. Lors du titrage de cette solution par une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$, cette dernière est utilisée pour la précipitation de l'ion Zn^{++} et, pour cette raison, la coloration reste tout le temps bleu-violet jusqu'à ce que tout Zn^{++} soit complètement précipité sous forme de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Après cela, la première goutte excédentaire de $K_4[Fe(CN)_6]$ abaissera tellement le potentiel d'oxydation de la solution que celle-ci se décolorera.

En appliquant cette méthode, on utilise comme solutions titrées étalons, une solution environ 0,05 *M* de $K_4[Fe(CN)_6]$ et une solution 0,1 *M* de $ZnSO_4$. La solution titrée du premier peut être préparée à partir d'une prise d'essai précise de $K_4[Fe(CN)_6]$, qui est obtenue sous forme d'un sel anhydre chimiquement pur par voie de recristallisation et de séchage jusqu'à obtention d'un poids constant à 100°; la composition de ce sel correspond strictement à la formule citée. Toutefois, il vaut mieux déterminer le titre de $K_4[Fe(CN)_6]$ en titrant avec ce corps une autre solution étalon, c'est-à-dire celle de $ZnSO_4$. On prépare cette solution à partir d'une prise d'essai précise (environ 6,5 g par 1 litre) de zinc métallique chimiquement pur, que l'on dissout dans la solution 2 N de H_2SO_4. On transfère la solution dans un matras jaugé de 1 litre de capactié et on la dilue avec de l'eau jusqu'à ce que son niveau atteigne le repère.

Le mieux est d'exprimer les titres des deux solutions d'après le zinc. Ainsi, on calcule $T_{ZnSO_4/Zn}$ en divisant le poids de la prise d'essai prélevée de zinc métallique par le volume de la solution

préparée de $ZnSO_4$. On est obligé soit d'établir le titre de la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ d'après l'équation de la réaction qui se déroule lors du titrage, si l'on est parti d'une prise d'essai précise de $K_4[Fe(CN)_6]$, soit de diviser la quantité totale de grammes du zinc, utilisés pour le titrage, par le volume de la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ (lors de la détermination du titre par titrage de $ZnSO_4$*).

Mode opératoire. Prélever une prise d'essai précise de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ de telle manière qu'après dissolution de celle-ci dans un matras jaugé on obtienne 250 ml de solution environ 0,1 M. Ajouter à une partie aliquote de cette solution (25,00 ml) $\sim$ 50 ml d'eau, 2 g de $(NH_4)_2SO_4$, $\sim$ 20 ml de solution 6 N de H_2SO_4, 2 à 3 gouttes de solution** de $K_3[Fe(CN)_6]$ et 3 gouttes d'indicateur (solution de diphénylamine à 1 % dans de l'acide sulfurique concentré). Au bout d'un certain temps, quand il apparaît une coloration azur de la solution, titrer celle-ci par une solution étalon de $K_4[Fe(CN)_6]$ environ 0,05 M. Continuer le titrage jusqu'a ce que la solution soit surtitrée de 1 à 2 ml (jusqu'à obtention d'une coloration jaune verdâtre).

Titrer ensuite lentement, par titrage inverse, un excès introduit de $K_4[Fe(CN)_6]$ avec une solution titrée de sulfate de zinc jusqu'à changement brusque de coloration, dû à l'addition d'une seule goutte. Répéter 2 à 3 fois le titrage précis, prendre la moyenne des résultats obtenus.

Ajouter la correction due à l'indicateur, égale à 0,05 ml (pour 3 gouttes d'indicateur), à la valeur du volume de la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$, utilisé pour le titrage.

Calculs. Supposons qu'on a d'abord ajouté 34,00 ml de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ avec $T_{K_4[Fe(CN)_6]/Zn} = 0{,}004912$ g/ml à 25,00 ml de la solution étudiée de sel de zinc.

On a utilisé, pour le titrage inverse de l'excès de $K_4[Fe(CN)_6]$, 1,25 ml de solution de $ZnSO_4$ avec $T_{ZnSO_4/Zn} = 0{,}006480$ g/ml.

Après avoir ajouté la correction à la valeur du volume utilisé de $K_4[Fe(CN)_6]$, nous obtenons 34,05 ml qui correspondent à $34{,}05 \times 0{,}004912 = 0{,}1673$ g de zinc. Mais $1{,}25 \cdot 0{,}006480 = 0{,}0081$ g de zinc a été introduit dans la solution lors du titrage inverse.

Par conséquent, 25,00 ml de solution étudiée contiennent $0{,}1673 - 0{,}0081 = 0{,}1592$ g de zinc. Pour toute la prise d'essai (250 ml de solution), cela représentera 1,592 g de zinc. Il reste à calculer quel pourcentage de la prise d'essai constitue cette quantité de zinc.

---

* Si, par exemple, $T_{ZnSO_4/Zn} = 0{,}006480$ g/ml et le volume de la solution utilisée pour le titrage est égal à 28,00 ml, la quantité totale de zinc dans ce volume est égale à $0{,}006480 \cdot 28{,}00$ g. En divisant cette quantité par le volume de la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ employée pour le titrage, nous en obtiendrons le titre d'après le zinc.

** On utilise une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ à 1 % dans de l'eau ne contenant pas CO_2. Cette solution doit être conservée dans un flacon de verre sombre.

§ 116. Dosage complexométrique de la dureté totale de l'eau

Comme on l'a déjà indiqué au § 105, dans des dosages volumétriques on emploie largement des réactifs organiques d'un type nouveau qui ont reçu la dénomination générale de complexons. Les complexons sont certains acides aminopolycarboxyliques ou les sels de ces acides. Parmi eux, on utilise particulièrement souvent le complexon III (trilon B), sel sodique à double substitution de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA).

La formule développée du complexon III est:

$$\begin{matrix} HOOC-CH_2 & & CH_2-COONa \\ & \rangle N-CH_2-CH_2-N\langle & & \cdot 2H_2O \\ NaOOC-CH_2 & & CH_2-COOH \end{matrix}$$

Le complexon III, comme les autres complexons, forme avec beaucoup de métaux des complexes internes qui sont très stables et solubles. Dans ce cas, le métal se substitue aux atomes d'hydrogène des groupes carboxyles —COOH et se lie par une liaison de coordinence avec les atomes d'azote:

$$\begin{matrix} HOOCH_2C & & CH_2COONa \\ & \rangle N-CH_2-CH_2-N\langle & & + Me^{++} = \\ NaOOCH_2C & & CH_2COOH \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} OOCH_2C & & CH_2COONa \\ & \rangle N-CH_2-CH_2-N\langle & & +2H^+ \\ NaOOCH_2C & \searrow \quad \swarrow & CH_2COO \\ & Me & \end{matrix}$$

Les très faibles valeurs des constantes d'instabilité des complexes correspondants, qui varient dans des limites comprises entre 10^{-9} et 10^{-26}, sont la preuve de la stabilité extrême de pareils complexes internes. En particulier, $K_{inst.}$ du complexe avec Ca^{++} est égale à $2{,}7 \cdot 10^{-11}$; $K_{inst.}$ du complexe avec Mg^{++} est égale à $2 \cdot 10^{-9}$.

La tendance à former des complexes, dont est doué le complexon III, est facile à démontrer expérimentalement en traitant par une solution suffisamment concentrée de cette substance des précipités tels que, par exemple, CaC_2O_4 ou bien $BaSO_4$, qui se dissolvent au cours de cette opération. La cause de la dissolution est la fixation des cations correspondants dans des complexes, grâce à laquelle la concentration en ces cations dans la solution diminue tellement que

les produits des concentrations en ions $[Ca^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$ et $[Ba^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$ deviennent inférieurs aux valeurs correspondantes des produits de solubilité. Si l'on représente schématiquement la formule du complexon III sous forme de $Na_2[H_2EDTA]$, la réaction avec $BaSO_4$ peut être représentée par l'équation:

$$BaSO_4 + Na_2[H_2EDTA] \rightleftarrows Na_2[BaEDTA] + H_2SO_4$$

Il est important de remarquer que cette dissolution se produit *uniquement en milieu alcalin*, par exemple en présence de NH_4OH. Si on l'acidule, les complexes qui se sont formés se décomposent; $BaSO_4$ ou CaC_2O_4 se déposent de nouveau en précipité. La cause de ce phénomène réside dans le fait que les réactions de formation des complexes avec le complexon III sont accompagnées, ainsi qu'on peut le voir à partir de l'équation citée, par une accumulation d'acide dans la solution. Par conséquent, la fixation des ions H^+ par les ions OH^- de l'alcali doit déplacer l'équilibre à droite, c'est-à-dire favoriser la formation d'un complexe; au contraire, en cas d'acidulation, l'équilibre de la réaction est déplacé à gauche et le complexe se décompose. Tout ce qui vient d'être dit concerne la formation des complexes de n'importe quels métaux avec le complexon III. Un milieu faiblement alcalin (pH 8 à 10), créé par addition à la solution d'un mélange tampon ammoniacal* (mélange de $NH_4OH +$ $+ NH_4Cl$), est particulièrement favorable à l'évolution de ces réactions.

Le complexon III et les autres complexons ont des applications très diverses dans l'analyse. Par exemple, ils sont utilisés à titre d'agents de dissimulation lorsqu'on sépare les cations à l'aide de l'oxyquinoléine, ainsi que dans les méthodes électrochimiques d'analyse. Toutefois, la plus importante de leurs applications est celle pour le dosage volumétrique de divers cations.

Ci-dessous on cite à titre d'un des exemples de pareilles recherches, les plus intéressants au point de vue pratique, le dosage complexométrique de la dureté totale de l'eau, c'est-à-dire de la teneur totale de cette eau en sels de calcium et de magnésium. Cette méthode est considérablement plus commode et précise que les méthodes acidimétriques qui étaient utilisées auparavant pour le dosage de la dureté (voir § 74). Pour l'appliquer, on alcalinise l'eau étudiée à l'aide d'un mélange tampon ammoniacal et titre par une solution étalon du complexon III. On emploie généralement à titre d'indicateur l'ériochrome noir T qui donne avec les ions Ca^{++} et Mg^{++} des

* Pour le préparer, on mélange 100 ml d'une solution de NH_4Cl à 20 % avec 100 ml de solution de NH_4OH à 20 % et on dilue le mélange par de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il atteigne un volume de 1 litre.

complexes solubles de couleur rouge vin*. Ces complexes sont moins stables, c'est-à-dire qu'ils ont des valeurs** de $K_{inst.}$ plus élevées que les complexes des mêmes métaux comprenant le complexon III.

Dans les conditions de l'analyse, lorsqu'on ajoute l'indicateur à l'eau étudiée, il se forme des complexes de celui-ci avec les ions Ca^{++} et Mg^{++}; la solution acquiert une teinte rouge vin. Lors du titrage par le complexon III, ces complexes se décomposent par suite de la fixation des ions Ca^{++} et Mg^{++}, et il se forme des complexes plus stables (c'est-à-dire moins dissociés) avec le complexon III; quant aux anions de l'indicateur liés à ces complexes, ils passent dans la solution. Au point équivalent, la coloration rouge vin de la solution vire au bleu par suite de l'accumulation dans celle-ci des anions de l'indicateur. Si l'on représente schématiquement ce dernier sous forme de H_2R, tous les phénomènes qui se produisent au cours de la réaction correspondront aux équations suivantes:

$$\underset{\text{lilas foncé}}{H_2R} \rightleftarrows 2H^+ + \underset{\text{bleu}}{R^{--}}$$

$$Ca^{++} + \underset{\text{bleu}}{R^{--}} \rightleftarrows \underset{\text{rouge vin}}{CaR} \qquad (\text{pour pH } 8 \text{ à } 10)$$

$$\underset{\text{rouge vin}}{CaR} + \underset{\text{incolore}}{Na_2[H_2EDTA]} = \underset{\text{incolore}}{Na_2[CaEDTA]} + \underset{\text{bleu}}{R^{--}} + 2H^+ \qquad (\text{pour pH } 8 \text{ à } 10)$$

On utilise l'ériochrome noir T soit sous forme de solution***, soit (cette solution étant instable) sous forme solide. Dans ce dernier cas, on mélange l'indicateur dans le rapport 1 : 200 avec un « remplisseur » inerte quelconque, par exemple avec NaCl ou KCl. On triture soigneusement le mélange dans un mortier; avant le titrage on verse dans la solution environ 20 à 30 mg de ce mélange.

---

* Cet indicateur a également une autre dénomination « chromogène noir spécial ET-00». La formule développée de ce corps est la suivante:

** $K_{inst.}$ du complexe formé par l'indicateur avec les ions Ca^{++} est égale à $3,9 \cdot 10^{-6}$; pour le complexe formé avec les ions Mg^{++}, cette constante est égale à $1 \cdot 10^{-7}$.

*** On dissout 0,5 g d'ériochrome noir T dans 10 ml de mélange tampon ammoniacal et on amène, à l'aide de l'alcool éthylique, le volume jusqu'à 100 ml. En règle générale, cette solution ne doit pas être conservée plus de 10 jours.

On utilise diverses concentrations de la solution titrée étalon du complexon III: 0,1 N, 0,05 N et 0,01 N. La masse moléculaire du complexon III est égale à 372,2 et son équivalent-gramme à 186,1 g. Par conséquent, pour préparer 1 litre de solution 0,1 N, il faut peser 18,6 g de complexon III, tandis que pour 1 litre de solution 0,05 N il faut en prendre 9,3 g. Le titre de la solution obtenue est vérifié d'après une solution de sel de calcium ou de magnésium de concentration exactement connue, par exemple d'après une solution 0,01 N de sulfate de magnésium préparée à partir d'un fixanal.

La détermination de la dureté à l'aide de la méthode considérée est gênée par la présence d'ions Cu^{++}, Zn^{++} et Mg^{++}. On réussit à éliminer les deux premiers en ajoutant à la solution 1 ml de solution de Na_2S à 1,5-2 %, après quoi, sans séparer le précipité de sulfures, on titre la solution par le complexon III comme à l'ordinaire. En présence de manganèse, on ajoute, avant d'introduire les réactifs, 5 gouttes de solution à 1% de chlorhydrate d'hydroxylamine $NH_2OH \cdot HCl$. (Cela est fait pour empêcher l'oxydation des ions Mn^{++} par l'oxygène de l'air, car ce sont précisément les produits de cette oxydation qui gênent la détermination ultérieure de la dureté.)

Mode opératoire. Mesurer à l'aide d'une pipette une quantité d'eau telle qu'elle ne contienne pas plus de 0,5 équivalent-mg de Ca^{++} et de Mg^{++}, c'est-à-dire qu'on n'ait pas besoin, pour titrer cette eau, de plus de 5 ml de solution 0,1 N de complexon III ou de plus de 10 ml de solution 0,05 N de cette substance. Diluer avec de l'eau distillée la prise d'essai prélevée jusqu'à ce que la solution atteigne un volume de 100 ml environ et y ajouter 5 ml de mélange tampon ammoniacal. Après avoir ajouté 7 à 8 gouttes d'indicateur (ou bien après avoir pris sur l'extrémité d'une spatule 20 à 30 mg de mélange de l'indicateur avec NaCl ou bien du KCl et le malaxé jusqu'à dissolution), titrer le produit par une solution étalon de complexon III jusqu'à ce qu'elle vire du rouge vin au bleu (avec une nuance verdâtre). Avant la fin du titrage, ajouter goutte à goutte la solution de complexon III et obtenir que la nuance rougeâtre de la coloration disparaisse complètement. Si un doute apparaît au sujet de savoir s'il faut terminer le titrage, noter la quantité additionnée et ajouter encore une goutte de solution. Si après cela la coloration change, c'est que le titrage n'est pas encore achevé.

Calculs. Ainsi qu'on le sait (§ 73) la dureté de l'eau est exprimée par un nombre d'équivalents-milligrammes de calcium et de magnésium contenus par litre d'eau. Si la normalité de la solution de complexon III est égale à N, chaque millilitre de cette solution correspond à N équivalents-milligrammes des métaux considérés dans le volume d'eau qui a été prélevé pour le dosage. Après avoir converti les valeurs pour 1 litre d'eau, nous obtenons la dureté totale exprimée en équivalents-milligrammes.

EXERCICES
(§§ 105-116)

1. Quelles conditions est-il indispensable de respecter pour qu'une réaction de précipitation puisse être utilisée dans l'analyse volumétrique ?

2. Calculer et tracer la courbe de titrage d'une solution 0,1 N de $AgNO_3$ par une solution 0,1 N de NH_4CNS ($Kps_{AgCNS} \approx 10^{-12}$).

3. De quels facteurs dépend la grandeur du saut sur la courbe de titrage d'après la méthode de précipitation ?

4. On titre une solution 0,1 N de $CaCl_2$ par une solution 0,1 N de Na_2SO_4. Trouver les valeurs de pCa au début du saut, au point équivalent et à la fin du saut, sachant que Kps_{CaSO_4} est égal à $6 \cdot 10^{-5}$.

Réponse: les trois valeurs de pCa coïncident pratiquement (avec une précision à 0,01 près), à savoir: elles sont égales à 2,11.

5. Quel est le principe de la méthode de titrage sans indicateurs des bromures et des chlorures par une solution de $AgNO_3$?

6. Sur quoi est basée l'utilisation de K_2CrO_4 en qualité d'indicateur lors du titrage des chlorures par une solution de $AgNO_3$?

7. On agit par une solution de nitrate d'argent sur une solution contenant des ions Cl^- et I^-. Lequel des sels suivants: AgCl ($Kps \approx 10^{-10}$) ou AgI ($Kps \approx 10^{-16}$) se déposera-t-il en premier lieu ? Pour quelle concentration de l'anion qui se dépose en premier commencera la précipitation de l'autre anion si les concentrations initiales des deux anions étaient égales à 0,01 ion-g/l?

Réponse: pour une concentration de 10^{-8} ion-g/l.

8. On agit par une solution de $(NH_4)_2C_2O_4$ sur une solution contenant 1 ion-g/l de Ba^{++} et 0,01 ion-g/l de Ca^{++}. Lequel de ces cations commencera à se déposer en premier et combien de p. cent de ce cation seront précipités au moment où commencera la précipitation de l'autre ion ?

Réponse: l'ion Ba^{++}; 38 %.

9. Entre quelles limites peut-on modifier la concentration des ions CrO_4^{--} dans une solution 0,1 N de chlorure pour que le début du dépôt du précipité de $AgCrO_4$ lors du titrage de cette substance par une solution 0,1 N de $AgNO_3$ ne sorte pas des limites du domaine du saut sur la courbe de titrage ?

Réponse: entre $9 \cdot 10^{-4}$ et 0,9 ion-g/l.

10. Quel doit être l'ordre de titrage lors du dosage de l'argent par la méthode de Mohr ?

11. Indiquer les conditions d'application de la méthode de Mohr.

12. En quoi consiste le principe de la méthode thiocyanométrique du dosage de l'argent? Quel est l'indicateur utilisé pour cette méthode ? Pourquoi procède-t-on au titrage thiocyanométrique en milieu acide ?

13. Quelles sont les complications entraînées par les phénomènes d'adsorption lors du titrage par la méthode de précipitation ? Pourquoi, lors du dosage quantitatif de Fe^{+++}, Cu^{++} et d'autres cations, n'utilise-t-on pas le titrage des solutions de leurs sels par la solution d'une base ?

14. Comment se modifie la charge des particules de AgCl lors du titrage d'une solution de chlorure par une solution de nitrate d'argent ? Que se passe-t-il lorsque l'ordre de titrage est inverse ? Qu'est-ce que le point isoélectrique ?

15. Quel est le principe de la méthode de titrage opéré jusqu'au «point de clarification»? Quels sont les ions que l'on dose pratiquement d'après cette méthode ?

16. Sur quoi est basée l'action des indicateurs d'adsorption ? Citer des exemples qui illustrent cette conclusion ?

17. Pourquoi est-il impossible de titrer les chlorures avec l'éosine ? Quelle est l'importance du pH du milieu lors du titrage avec des indicateurs d'adsorption ?

18. Quel est le principe du dosage mercurométrique des chlorures ? Quels sont les indicateurs que l'on utilise lors de ce dosage?

19. Quel est le principe du dosage mercurimétrique des chlorures ? Quels sont les indicateurs que l'on utilise lors de ce dosage ?

20. Quel est le principe de l'action de la diphénylamine lors du dosage du zinc par titrage à l'aide d'une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$? Comment procède-t-on à ce titrage et comment calcule-t-on les résultats de l'analyse ?

21. Donner les valeurs des titres d'une solution 0,05605 N de $AgNO_3$: a) d'après Cl; b) d'après NaCl ?

R é p o n s e: a) 0,001987 g/ml; b) 0,03276 g/ml.

22. Quel pourcentage d'argent est-il contenu dans un alliage si, après dissolution d'une prise d'essai de 0,3000 g dans HNO_3, on a utilisé pour le titrage de la solution obtenue 23,80 ml de solution 0,1000 N de NH_4CNS ?

R é p o n s e: 85,63 %.

23. Combien de grammes de KCl y a-t-il dans 250 ml de solution si, pour le titrage de 25,00 ml de cette solution, on a utilisé 34,00 ml de solution 0,1050 N de $AgNO_3$?

R é p o n s e: 2,662 g.

24. Combien de grammes de chlore y a-t-il dans une solution étudiée de NH_4Cl si, pour le titrage de cette solution, on a utilisé 30,00 ml de solution de $AgNO_3$ dont le titre d'après le chlore est égal à 0,003512 g/ml ?

R é p o n s e: 0,1054 g

25. Combien de grammes de $BaCl_2$ y a-t-il dans 250 ml de solution si, après addition, à 25,00 ml de cette solution, de 40,00 ml de solution 0,1020 N de $AgNO_3$, on a utilisé pour le titrage inverse 15,00 ml de solution 0,0980 N de NH_4CNS?

R é p o n s e: 2,714 g.

26. Qu'est-ce que les complexons et dans quels cas sont-ils utilisés?

27. En quoi consiste la méthode de dosage de la dureté totale de l'eau à l'aide du complexon III? Quelle est l'importance, lors de ce dosage, de la valeur du pH de la solution? Comment expliquer cela?

CHAPITRE IX

COLORIMÉTRIE

§ 117. Principe de la méthode

Il n'est pas rare dans la pratique d'analyse de rencontrer des cas où les dosages doivent porter sur des quantités extrêmement faibles de corps (« traces ») qui se présentent comme des impuretés contenues dans certains matériaux. Par exemple, la teneur en impuretés des métaux qui paraissent purs au point de vue technique peut s'élever à quelques millièmes de p. cent. La teneur en fer ou en chlore de l'acide sulfurique servant de réactif ne doit pas dépasser quelques dix-millièmes de p. cent, etc.

La détermination de quantités aussi minimes d'éléments, en recourant aux méthodes habituelles de la gravimétrie ou de la volumétrie, est pratiquement impossible. En effet, pour que leur concentration dans la solution se présente avec une valeur perceptible, les recherches doivent porter sur des prises d'essai très importantes de la substance étudiée. Dans ce cas-là, il faut opérer avec des méthodes spéciales d'analyse, une de celles-ci est la *colorimétrie*.

Au cours des dosages colorimétriques la quantité de l'élément (ou de l'ion) à doser est déterminée d'après l'intensité de la coloration de la solution, due à la présence de quelque composé coloré de cet élément. Plus la teinte est vive, plus la concentration en élément (ion) de la solution est élevée, et inversement. Si les couleurs de deux solutions contenant le même composé et se présentant dans des conditions tout à fait analogues sont identiques, les concentrations de l'élément (ou de l'ion) envisagées sont aussi égales. Par conséquent, si on rend (en recourant à la dilution) la coloration de la solution étudiée (« soumise à l'épreuve ») semblable à celle de la *solution* appelée *étalon* qui renferme l'élément à doser avec une concentration exactement connue, les concentrations des deux solutions se trouveront par là en égalité. Puisque la proportion dans laquelle une des solutions a dû être diluée est connue en se basant sur la concentration déjà déterminée de la solution étalon, il sera aisé de calculer la concentration cherchée de la solution à étudier.

Ainsi, habituellement, les dosages colorimétriques reviennent à une telle égalisation des colorations de la solution étalon et de celle à étudier (cette opération pouvant se réaliser non seulement en recourant à la dilution mais aussi à d'autres procédés).

La coloration de la solution peut parfois apparaître dès qu'on dissout la substance à analyser à condition que sa dissolution entraîne la formation des ions (par exemple, MnO_4^-, CrO_4^{--}, etc.) ou des molécules colorés avec suffisamment d'intensité.

Toutefois, beaucoup plus souvent, on provoque la coloration en ajoutant à la solution quelque réactif entrant en réaction chimique avec l'élément (ou l'ion) à doser. Ainsi, pour le dosage colorimétrique du fer, il faut ajouter à la solution étudiée du thiocyanate d'ammonium NH_4CNS. Ce dernier forme avec l'ion Fe^{+++} un composé $Fe(CNS)_3$ d'une teinte intense, rouge sang. Pour le dosage du titane, il faut faire agir l'eau oxygénée H_2O_2 sur la solution étudiée: c'est alors qu'apparaîtra une couleur jaune-orange due à la formation de composé peroxydé du titane* $[TiO(H_2O_2)]SO_4$, etc.

On peut également utiliser des réactifs provoquant la coloration d'une solution même au cas où l'ion à doser possède sa propre couleur, mais lorsque celle-ci n'est pas suffisamment vive. On sait, par exemple, que les solutions de sels de cuivre sont bleu clair. Toutefois, cette teinte est trop pâle. Aussi, au cours du dosage colorimétrique du cuivre préfère-t-on, en faisant agir NH_4OH sur l'ion Cu^{++}, transformer celui-ci en un complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ dont la couleur est bleu azur.

Très souvent aussi, on emploie, au cours d'autres dosages colorimétriques, des réactions avec formation des ions complexes obtenus par interaction des cations métalliques avec l'ammoniac, les ions CNS^-, les divers composés organiques, etc. Il est notoire que les ions complexes sont capables, à des degrés divers, de se dissocier en ions simples (ou ions et molécules) qui les composent. Par exemple, l'ion $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ se dissocie en partie dans des solutions d'après l'équation suivante:

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3$$

On sait également que la dissociation des complexes peut être caractérisée par la *constante d'instabilité du complexe*. Dans le cas donné, elle est égale à:

$$\frac{[Cu^{++}]\cdot[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{++}]} = K_{inst.} = 5\cdot10^{-14}$$

Plus la valeur de $K_{inst.}$ est faible, moins le complexe se dissocie (c'est-à-dire plus il est solide), la réciproque est également vraie.

La valeur de la constante $K_{inst.}$ de différents complexes colorés a une grande importance dans l'analyse colorimétrique. En effet, l'aptitude des complexes, plus ou moins poussée, pour cette opération dépend également, en plus de l'intensité de leur coloration, de leur cohérence définie par la valeur de $K_{inst.}$ du complexe.

---

* On appelle souvent ce composé *acide pertitanique*, car, autrefois, on a exprimait sa structure par la formule $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$.

Plus la valeur de $K_{inst.}$ est faible, plus la réaction de formation du complexe s'achève intégralement, et inversement. C'est pourquoi, en présence de complexes ayant une constante d'instabilité réduite, il suffit déjà d'un excès de réactif peu important pour que l'ion à doser soit totalement lié à un complexe. Autrement dit, dans ce cas, la coloration obtenue ne varie pas lorsqu'on continue à ajouter du réactif. Au contraire, s'il s'agit de complexes comportant une grande valeur de $K_{inst.}$, la teinte de la solution dépend très fortement d'un excès de réactif.

Ainsi, la précision indispensable à la détermination de la dose de réactif se définit par la valeur de $K_{inst.}$ du complexe. Plus celle-ci est élevée, plus précisément il faut doser le réactif, et inversement.

En outre, les complexes dont les constantes d'instabilité sont considérables ne conviennent pas bien à la colorimétrie en raison de ce qu'en appliquant ces complexes il faut tenir compte de la possibilité de leur transformation partielle; ils deviendraient alors des complexes chlorurés ou sulfatés. Ceux-ci se forment par suite de la présence de HCl ou de H_2SO_4 dans la solution, ces acides sont habituellement employés lors de la dissolution de la substance à analyser. Une telle transformation aurait évidemment aussi une répercussion sur la coloration de la solution et serait à la base de l'erreur de dosage assez sensible. Il est connu que les ions complexes ne peuvent se transformer entre eux aisément qu'à condition que le complexe obtenu soit plus solide, autrement dit que sa $K_{inst.}$ soit inférieure à celle du complexe de départ. Donc, la possibilité d'apparition de pareilles complications dues à la présence dans la solution de certains ions étrangers (par exemple, Cl^-, SO_4^{--}, etc.) s'accroît en même temps que grandit $K_{inst.}$ du complexe coloré utilisé.

Il importe beaucoup, pour utiliser les réactions avec formation des complexes dans l'analyse colorimétrique, de bien choisir le solvant convenable qui influe sur la valeur de $K_{inst.}$ du complexe. Il faut aussi sélectionner à bon escient les conditions dans lesquelles se produira la réaction, par exemple, la concentration du réactif utilisé, la valeur du pH de la solution, etc.

En plus des réactions avec formation des complexes, on emploie aussi en colorimétrie des réactions d'autres types, par exemple celles d'oxydo-réduction, de synthèse organique, etc. Ainsi, au cours du dosage colorimétrique du manganèse et du chrome, ces métaux sont oxydés de façon à obtenir les anions colorés MnO_4^- et CrO_4^{--}. Pour doser les nitrites, on a recours à une réaction utilisant comme réactifs organiques la α-naphtylamine et l'acide sulfanilique, qui forment avec les ions NO_2^- un colorant azoïque rouge vif, etc. Parfois, les réactions avec formation de composés peroxydés sont également utilisées, par exemple, $[TiO_2(H_2O_2)]SO_4$ est appliqué dans le dosage du titane.

Les méthodes colorimétriques offrent l'avantage d'une grande sensibilité; autrement dit, elles conviennent à déterminer les éléments recherchés, même lorsque les concentrations en ceux-ci sont très réduites. En outre, habituellement, ces dosages ne sont pas compliqués. En règle générale, ils peuvent être réalisés beaucoup plus rapidement q en gravimétrie et même, dans certains cas, plus vite qu'en volumétrie. Actuellement, la colorimétrie trouve une application très étendue et qui croît toujours dans la pratique des laboratoires de recherche scientifique et de ceux d'usine.

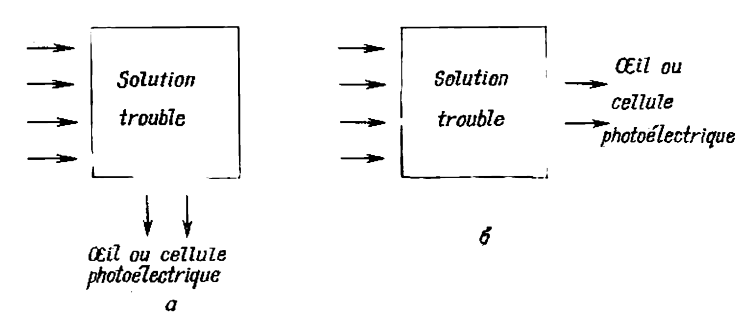


Fig. 60. Déterminations néphélométrique (*a*) et turbidimétrique (*b*) (schéma)

Les méthodes *néphélométrique* et *turbidimétrique* sont très proches de la colorimétrie en matière d'analyse quantitative. Les procédés qui viennent d'être mentionnés, se différenciant de ceux qui sont appliqués en colorimétrie utilisent des réactions accompagnées de formation de composés peu solubles. Ces procédés permettent de juger de la quantité de l'élément à doser, présente dans la solution, d'après l'intensité de la turbidité créée dans celle-ci; ce trouble est comparé à celui qui s'établit dans la solution étalon correspondante.

Pour réaliser les dosages turbidimétriques, la solution est examinée en la faisant traverser par un faisceau lumineux. En d'autres termes, on observe la diminution de l'intensité de la lumière, due à la présence des particules suspendues de la phase solide. Quant aux dosages néphélométriques, ils diffèrent en ce sens que l'examen de la solution s'opère suivant une direction perpendiculaire au flux lumineux. Ainsi, dans ce cas, c'est l'intensité de la lumière diffusée par les particules de la phase solide qui est observée. La fig. 60 représente schématiquement la différence existant entre ces méthodes.

Il est clair que les trois méthodes considérées se basent au point de vue physique sur la mesure de la quantité de lumière absorbée ou diffusée par les particules de la substance dissoute ou suspendue dans le liquide. Ces procédés portent la dénomination commune

de *méthodes photométriques.* Le présent ouvrage n'examine que les méthodes colorimétriques.

Les colorations de la solution à étudier et de la solution étalon sont comparées, en colorimétrie, soit à l'œil (« visuellement »), soit au moyen de cellules photoélectriques. Ces dernières sont des appareils qui fournissent sous l'action de la lumière un courant électrique dont l'intensité dépend de celle de la lumière qui les frappe. L'observation de la coloration est remplacée ici par la mesure de la déviation de de l'aiguille d'un galvanomètre mis en circuit.

D'après le procédé d'observation adopté, on distingue la *colorimétrie visuelle* et la *photocolorimétrie.*

En appliquant la colorimétrie visuelle, le résultat du dosage dépendra en grande partie des qualités subjectives de l'opérateur (plus exactement, de son aptitude à surprendre une différence infime dans la couleur). La précision du dosage est également fortement influencée par la fatigue de l'œil, ce qui peut causer des erreurs considérables. Par suite de cela, l'erreur relative des dosages colorimétriques visuels est relativement élevée. Dans les cas les plus favorables, elle atteint de 2 à 5 % de la valeur à mesurer, parfois même elle va jusqu'à 10 % et plus. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'en présence de teneurs très faibles en élément à doser, les exigences à formuler en matière de précision d'analyse sont habituellement différentes de celles qui correspondent à des teneurs considérables. Ainsi, par exemple, dans la plupart des cas, il est tout à fait indifférent que la teneur en quelque élément de la substance étudiée soit de 0,0010 % ou de 0,0011 %; pourtant, la différence s'élève ici à 10 % (relatifs).

D'autre part, il faut tenir compte de ce que les méthodes gravimétriques ou volumétriques dans de tels cas entraîneraient une erreur encore plus grande (pour autant d'ailleurs que l'application de pareilles méthodes soit en général possible !). Tout ceci amène à porter une appréciation différente de celles qui ont été établies jusqu'à présent, quant à la valeur de l'erreur relative commise en déterminant les traces d'impuretés.

La méthode photocolorimétrique d'analyse est incontestablement plus objective que la colorimétrie visuelle; elle peut donc aboutir à des résultats plus précis. Pourtant, il n'y a pas lieu de surestimer les avantages existant dans ce domaine. Une étude plus détaillée a montré que les cellules photoélectriques ont elles aussi des propriétés « subjectives »; telles sont, par exemple, la dépendance entre la sensibilité de la cellule électrique et les caractéristiques spectrales de la lumière, le phénomène de la « fatigue » de la cellule photoélectrique, etc.

L'avantage principal de la photocolorimétrie par comparaison avec la colorimétrie visuelle consiste en ce que le travail de l'analyste

est facilité étant donné que la fatigue de l'œil se trouve éliminée. Un autre avantage est celui de la possibilité d'appliquer cette méthode pour automatiser le contrôle de la production.

§ 118. Lois de l'absorption de la lumière par les solutions

Avant de passer à l'examen des méthodes du dosage colorimétrique, il est nécessaire d'accorder quelque attention aux lois de l'absorption de la lumière par des solutions colorées.

Si un flux de lumière monochromatique d'une intensité J_0 frappe une couche homogène de quelque substance, une partie de ce flux (d'une intensité J_r) sera reflétée, une autre partie (J_a) sera absorbée et une troisième partie (J_t) traversera la couche. On aura:

$$J_0 = J_r + J_a + J_t \quad (1)$$

En présence de solutions aqueuses, sur lesquelles on opère habituellement en colorimétrie, la valeur de J_r est faible comparativement aux valeurs de J_a et de J_t; on peut la négliger sans commettre d'erreur appréciable. Nous obtiendrons ainsi:

$$J_0 \approx J_a + J_t \quad (2)$$

La valeur de J_a dépend presque exclusivement de l'existence dans la solution de molécules ou d'ions de la substance colorée absorbant la lumière beaucoup plus fortement que le solvant correspondant (eau, alcool, éther, etc.).

Ainsi, en traversant la solution, le flux lumineux perd une partie de son intensité. Cette fraction est d'autant plus importante que le nombre de molécules ou d'ions (rencontrés à son parcours) de la substance colorée correspondante est plus élevé. Mais la quantité de ces molécules ou ions frappés par la lumière et, par conséquent, le degré de diminution de son intensité dépendent évidemment, en plus de la nature de la substance absorbant la lumière, de la concentration (C) et de l'épaisseur de la couche (h) de la solution traversée par la lumière.

Cette dépendance peut être représentée par la relation suivante:

$$\log \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon h C \quad (3)$$

Dans ce cas, la valeur de $\log \frac{J_0}{J_t}$ qui caractérise le degré de diminution de l'intensité de la lumière au moment de son passage à travers la solution s'appelle *extinction* ou *densité optique* de la solution*

* La densité optique de la solution est désignée parfois par D.

La valeur ε est une constante qui dépend de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde de la lumière. Si la concentration C est exprimée en moles par litre, cette constante s'appelle *coefficient d'extinction molaire de la solution.*

La formule (3) exprime la loi d'absorption de la lumière par les solutions de substances colorées. Cette loi (de Lambert-Beer) peut être formulée comme suit: *la densité optique d'une solution est proportionnelle au produit de la concentration de la substance absorbant la lumière (colorée) par l'épaisseur de la couche de solution.*

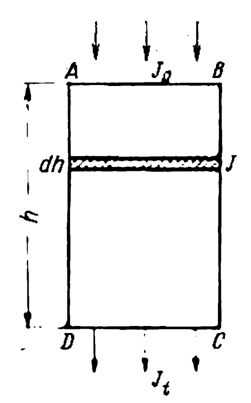
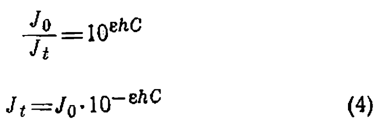


Fig. 61. Absorption de la lumière par la solution (schéma)

D'après l'équation (3), on obtient:



$$\frac{J_0}{J_t}=10^{\varepsilon hC}$$

d'où

$$J_t=J_0\cdot 10^{-\varepsilon hC} \tag{4}$$

Cette loi est théoriquement déduite conformément aux considérations suivantes.

Supposons que le flux lumineux traverse la colonne de la solution $ABCD$ (fig. 61) dans la direction indiquée par les flèches. Examinons, à l'intérieur de cette colonne, une couche infiniment mince de solution d'une épaisseur dh. En traversant cette couche, l'intensité de la lumière varie de la quantité $-dJ$. Etant donné que cette quantité dJ est infiniment petite, on peut admettre que l'intensité de la lumière (J) au moment où celle-ci traverse la couche indiquée est constante.

Si on estime que la diminution de l'intensité de la lumière ($-dJ$) est proportionnelle à la valeur de son intensité dans la couche donnée J et à l'épaisseur de cette couche dh, on peut écrire:

$$-dJ=K_1J\,dh$$

ou

$$\frac{dJ}{J}=-K_1\,dh \tag{5}$$

Ici, K_1 est un coefficient de proportionnalité. En intégrant cette équation on obtient:

$$\int_{J_t}^{J_0}\frac{dJ}{J}=-K_1\int_{h}^{0}dh$$

ou

$$\text{Log}\,\frac{J_0}{J_t}=K_1h \tag{6}$$

En passant des logarithmes naturels aux logarithmes décimaux, on trouve:

$$\log\frac{J_0}{J_t}=0{,}4343K_1h=\varepsilon_1h \tag{7}$$

Ici, $\varepsilon_1 = 0{,}4343\ K_1$.

Exactement de la même façon, en admettant que la variation de l'intensité de la lumière ($-dJ$) en présence d'une augmentation infiniment petite de la concentration de la substance absorbant la lumière est proportionnelle aux valeurs de J et dC, on obtient:

$$-dJ = K_2 J dC$$

En intégrant cette équation entre des limites allant de J_0 à J_t et de 0 à C, puis en transformant les logarithmes naturels en logarithmes décimaux, on aboutit à l'expression suivante:

$$\log \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon_2 C \qquad (8)$$

D'après les équations (7) et (8), on voit que la densité optique ($\log \frac{J_0}{J_t}$) est proportionnelle aussi bien à l'épaisseur de la couche de solution qu'à sa concentration. Mais une valeur proportionnelle à deux autres est proportionnelle à leur produit. En tenant compte de cela, on peut écrire:

$$\log \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon h C$$

(équation de Lambert-Beer).

Nous avons jusqu'ici examiné le passage de la lumière monochromatique à travers la solution, qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité lumineuse passant de la valeur J_0 à la valeur J_t. Dans le cas de la lumière blanche, en raison de l'absorption inégale des rayons de longueurs d'ondes différentes par la substanse dissoute, la solution acquiert une couleur complémentaire à celle qui correspond à la partie absorbée du spectre. L'intensité de la teinte doit varier en fonction des variations de la concentration et de l'épaisseur de la couche de solution selon la loi de Lambert-Beer. Aussi, peut-on appliquer cette dernière aux dosages colorimétriques basés sur la comparaison des colorations des solutions.

Examinons une des conséquences, découlant de la loi de Lambert-Beer, qui est utilisée en colorimétrie visuelle pour comparer les couleurs. Supposons que nous sommes en présence de deux solutions (l'une à étudier et l'autre étalon). Elles contiennent toutes les deux la même substance colorée avec des concentrations $C_{\text{étud.}}$ et $C_{\text{ét.}}$, une épaisseur de la couche atteignant respectivement $h_{\text{étud.}}$ et $h_{\text{ét.}}$. Pour chacune de ces solutions, en appliquant la loi de Lambert-Beer, on peut écrire:

$$\log \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon C_{\text{étud.}} h_{\text{étud.}}$$

$$\log \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon C_{\text{ét.}} h_{\text{ét.}}$$

Etant donné que la substance colorée est la même dans les deux solutions, la constante ε a la même valeur dans les deux équations. Il en est également pour la quantité J_0 pour autant que les deux solu

tions sont éclairées de la même façon. Si on sélectionne l'épaisseur des couches de solutions traversées par la lumière de façon que les colorations des deux solutions apparaissent identiques, les valeurs J_t et J_t' seront aussi égales. Ainsi, dans ce cas les membres de gauche des deux équations seront égaux; par conséquent, ceux de droite seront aussi égaux. Autrement dit:

$$\varepsilon C_{\text{étud.}} h_{\text{étud.}} = \varepsilon C_{\text{ét.}} h_{\text{ét.}}$$

et

$$C_{\text{étud.}} h_{\text{étud.}} = C_{\text{ét.}} h_{\text{ét.}} \quad (9)$$

L'équation (9) montre que *si les colorations sont identiques, les produits de la concentration d'une solution par l'épaisseur de la couche de celle-ci ont la même valeur pour les deux solutions.*

Puisque la concentration d'une des solutions est connue, après avoir déterminé expérimentalement le rapport existant entre les épaisseurs des couches des deux solutions $\frac{h_{\text{ét.}}}{h_{\text{étud.}}}$ en présence duquel leurs colorations apparaissent identiques, il sera aisé de calculer, d'après l'équation (9), la concentration inconnue de la solution étudiée $C_{\text{étud.}}$. Elle est de:

$$C_{\text{étud.}} = C_{\text{ét.}} \cdot \frac{h_{\text{ét.}}}{h_{\text{étud.}}} \quad (10)$$

Tout ce qui vient d'être exposé donne quelques notions sur le principe de la méthode le plus souvent appliquée en colorimétrie visuelle. C'est la méthode d'égalisation des colorations de la solution à étudier et de la solution étalon; elle s'appelle *méthode de compensation.*

§ 119. Conditions d'application de la loi de Lambert-Beer. Influence du pH du milieu

Les conditions dans lesquelles la méthode de compensation est applicable, lors des dosages colorimétriques, se fondent sur l'aptitude de la solution d'un composé considéré à se soumettre à la loi de Lambert-Beer. Or, cette loi est valable pour une quantité de concentrations comprises entre des limites très éloignées, mais seulement à condition que la structure des ions colorés (ou des molécules au cas où il s'agit de non-électrolytes) ne se modifie pas lorsque la concentration varie. Ceci est vrai, par exemple, pour les solutions de permanganates, de chromates, de beaucoup de colorants organiques, etc. Toutefois, il arrive qu'au moment où la concentration varie, la substance colorée subisse quelque transformation chimique qui influe sur sa teinte. Dans de tels cas, les solutions du corps considéré n'obéis-

sent pas à la loi de Lambert-Beer. Ceci se manifeste par le fait que le coefficient d'extinction molaire ε qui, conformément à la loi évoquée, doit être une valeur constante pour la substance envisagée, en réalité varie avec le changement de concentration. Il va de soi qu'alors l'équation (9) n'est plus applicable et, par conséquent, on ne peut pas avoir recours à la méthode de compensation.

Pour illustrer cette constatation, examinons l'exemple de l'acide picrique. C'est un acide organique faible*. Représentons-le schématiquement par la formule simplifiée HA. Les équilibres suivants s'établissent au cours de la dissolution de cet acide**:

$$\underset{\text{incolore}}{HA_0} \rightleftarrows \underset{\text{jaune}}{HA} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{jaune}}{A^-} \qquad (1)$$

La constante de dissociation (apparente) de l'acide picrique est calculée d'après l'équation*** suivante:

$$\frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA_0]} = K$$

On voit d'après cette équation qu'en diluant la solution d'acide picrique, ses molécules incolores HA_0 doivent être éliminées de la solution, tandis que les anions A^- colorés en jaune s'accumulent.

Si l'épaisseur de la couche de solution vient à se réduire de moitié, la lumière, en traversant la solution, rencontrera sur son parcours exactement deux fois moins de molécules (ions) absorbant la lumière. Le même fait se produit lorsque la concentration de la solution diminue elle aussi de moitié, au cas où il s'agit de substances obéissant à la loi de Lambert-Beer. Au contraire, lorsque la solution d'acide picrique se trouve être diluée, l'équilibre (1) est rompu. La concentration des anions A^- diminue au point qu'il y en a moins de la moitié. Donc, la substitution réciproque telle qu'elle s'opère en appliquant la méthode de compensation, est impossible ici. Il faut en dire autant à propos de la plupart d'autres cas où l'équilibre est rompu entre des formes quelconques diversement colorées de la substance considérée, quand les concentrations des solutions varient. Ainsi, par exemple, dans le cas survenant le plus fréquemment de formation d'un complexe coloré (XR) par interaction de l'ion à doser (X) et du réactif envisagé (R), l'équilibre suivant de la réaction:

$$X + R \rightleftarrows XR$$

---

* La formule réelle est $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

** HA_0 et HA représentent deux formes tautomères de l'acide picrique, ayant des colorations diverses.

*** Pour la façon de déduire l'équation, voir p. 276.

est déterminé par l'équation de la constante d'instabilité du complexe :

$$\frac{[X]\cdot[R]}{[XR]}=K_{inst.}$$

D'après cette équation, on voit que lorsque la solution est diluée, le complexe coloré doit se dissocier. L'intensité de la coloration de la solution décroît à cause de la dilution plus rapidement que ne diminue la concentration générale du complexe. Par conséquent, ici encore la loi de Lambert-Beer est inapplicable. Toutefois, en se servant d'un excès de réactif (R), on peut réduire la dissociation du complexe XR à un tel point que les divergences par rapport à la loi de Lambert-Beer deviendront pratiquement imperceptibles. Pour arriver à créer cette situation, la solution est diluée non pas avec de l'eau, mais par une solution de réactif. Ainsi, la concentration de celui-ci est maintenue constante.

Les valeurs des divergences observées par rapport à la loi de Lambert-Beer dépendent également de la valeur de $K_{inst.}$ du complexe. Plus cette quantité est réduite, plus les divergences sont faibles et d'autant moins il faudra d'excès de réactif pour réprimer la dissociation du complexe.

La substance colorée peut aussi ne pas obéir à la loi de Lambert-Beer à cause de l'hydrolyse du corps correspondant, renforcée par la dilution de la solution. On sait qu'il est possible de prévenir l'hydrolyse en réglant le pH de la solution. Il est également nécessaire de tenir compte de l'influence du pH dans d'autres cas. Par exemple, la couleur de la solution d'acide picrique doit évidemment dépendre très fortement du pH de la solution. Lorsque le pH augmente (c'est-à-dire lorsque $[H^+]$ diminue), la concentration des anions colorés doit croître, et vice versa.

D'une façon analogue, le pH du milieu influe sur la coloration lorsque la substance considérée est un acide faible avec des anions colorés, ou une base faible avec des cations colorés. Il a été signalé au § 23 qu'il faut également tenir compte du pH du milieu lors de la formation des complexes, si les ligands sont des molécules de NH_3, ou des anions d'acides faibles qui peuvent se fixer avec des ions hydrogène en un complexe NH_4^+ encore plus stable, ou bien des molécules non dissociées de l'acide faible correspondant.

Ainsi, par exemple, le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, lorsque la solution est acidulée, se décompose conformément à l'équation suivante:

$$[Cu(NH_3)_4]^{++}+4H^+=Cu^{++}+4NH_4^+$$

de sorte que la couleur bleue intense de la solution passe en azur pâle. On sait (§ 78) que la concentration en ions H^+ de la solution influe également sur l'évolution de nombreux phénomènes d'oxydo-réduction.

§ 120. Influence des ions étrangers sur la coloration des solutions

Au cours de l'analyse colorimétrique, l'ion à doser, présent dans la solution, voisine habituellement avec divers ions étrangers qui peuvent eux aussi influer sur la coloration de la solution. Cette influence peut se manifester par exemple dans les cas suivants:

1) des ions étrangers peuvent former avec le réactif, utilisé lors du dosage, des complexes colorés, ou bien ils fixent le réactif sans créer un produit coloré;

2) il est des ions étrangers qui ont leur propre coloration;

3) les ions étrangers se présentent comme des anions qui fixent le cation à doser en un composé ou en un complexe peu dissociés.

Evidemment, on est obligé d'éliminer l'influence exercée par les ions étrangers sur la teinte de la solution au cours des dosages colorimétriques. Ceci peut être réalisé aussi bien par des méthodes chimiques que physiques*. Examinons ici les procédés chimiques les plus importants.

La dissimulation est le moyen le plus important et le plus souvent appliqué afin d'éliminer l'influence des ions étrangers. Ce procédé, qui est largement utilisé dans l'analyse quantitative, a été examiné d'une façon détaillée au § 23. On sait qu'au cours d'une analyse de ce genre, l'ion étranger gênant (M) est fixé, grâce à l'introduction d'un « agent de dissimulation » (Q) convenable dans un complexe incolore (MQ). Pour qu'une telle fixation puisse se produire, la solidité du complexe (MQ) doit être plus grande que celle du complexe (MR) formé par l'ion gênant (M) et le réactif (R) utilisé lors du dosage.

A titre d'exemple d'une application de dissimulation en colorimétrie, on peut mentionner le dosage colorimétrique de l'ion Co^{++} sous forme d'un complexe thiocyanique $[Co(CNS)_4]^{--}$. Ce dosage réduit l'influence des ions Fe^{+++} gênants par fixation en un composé $[FeF_6]^{---}$ incolore, très solide; à ces fins, on ajoute à la solution NaF ou NH_4F. Pour éliminer l'influence des ions Fe^{+++}, on peut également employer les acides tartrique ou citrique, le pyrophosphate et quelques autres corps.

On peut arriver aussi à éloigner l'ion gênant en modifiant la valence de celui-ci. Par exemple, il est possible de prévenir la formation de $Fe(CNS)_3$ non seulement en recourant aux moyens mentionnés ci-dessus, mais également par réduction des ions Fe^{+++} en ions Fe^{++} qui ne forment pas de composés colorés avec NH_4CNS.

Parfois, l'effet voulu est atteint en réduisant la concentration du réactif (R) à une valeur telle que son complexe avec le cation étranger

* Voir ce qui est dit (p. 499) à propos de l'utilisation du comparateur.

(MR) ne puisse plus se former, tandis que la formation de son complexe plus solide avec le cation à doser (XR) peut s'opérer.

La présence d'ions étrangers peut se manifester également dans d'autres cas que ceux où ils forment avec le réactif (R) un complexe coloré (MR). Un tel phénomène se produit également au cas où ce complexe est incolore, mais sa formation diminue considérablement la concentration du réactif dans la solution.

Pour éviter cette situation, on introduit dans la solution un excès de réactif pouvant permettre de fixer aussi bien l'ion à doser (X) que le cation étranger (M).

Au cours du dosage colorimétrique des cations, il faut tenir compte de la présence d'anions dans la solution étudiée. Ceux-ci peuvent former avec le cation à doser des composés ou des complexes peu dissociés. Leur élimination s'opère habituellement beaucoup plus simplement que celle des cations; en outre, les anions sont introduits le plus souvent avec le solvant. Or, le choix de ce dernier dépend dans une certaine mesure de l'opérateur.

En pratique, on est obligé de tenir compte de l'influence des anions Cl^-, SO_4^{--} et PO_4^{---} qui, en fixant le cation à doser (X) en des complexes chloruré, sulfaté ou phosphaté, rendent incomplète la réaction de formation du complexe coloré XR; ils affaiblissent ainsi l'intensité de la coloration. L'influence des anions constatée ci-dessus (p. 482) se manifeste d'une façon perceptible seulement lorsque le complexe XR n'est pas suffisamment solide. Le plus souvent, pour réduire l'influence que les anions mentionnés exercent sur le résultat du dosage, on les introduit approximativement avec les mêmes concentrations dans la solution étalon correspondante.

S'il est impossible pour quelque raison d'éliminer l'influence des ions étrangers en recourant à la dissimulation ou à d'autres procédés, on est obligé d'utiliser des réactions de séparation. Etant donné que lorsqu'on emploie la méthode colorimétrique d'analyse, on dose le plus souvent de très petites quantités d'un élément quelconque en présence d'une grande quantité du composant principal correspondant, *en règle générale, il faut dégager sous forme de précipité l'élément (ion) à doser et non le composant principal* (p. 128)*. Si on agissait en ordre inverse, le résultat du dosage se trouverait être fortement réduit à cause du phénomène de coprécipitation. Il arrive parfois même que l'élément à doser passe entièrement dans le précipité.

Il a été signalé au § 27 que les phénomènes de coprécipitation ne gênent pas toujours l'analyse. Ils peuvent être également utilisés avec succès pour débarrasser la solution des traces de diverses impuretés en faisant précipiter celles-ci avec un « collecteur ». Ce procédé

---

* Par la suite, le précipité qui s'est déposé après avoir été filtré et lavé, est dissous, et l'on analyse la solution obtenue.

(p. 116) a une grande importance pratique; il n'est pas rare qu'il soit utilisé au cours des dosages colorimétriques.

Par exemple, lors de l'analyse du cuivre métallique, on doit doser de très petites quantités d'arsenic, de phosphore, de bismuth, d'antimoine et d'autres métaux. On commence par les concentrer et les séparer de la masse totale du composant principal (cuivre) en les faisant précipiter avec un collecteur. A ces fins, on dissout la prise d'essai de cuivre dans de l'acide nitrique. On neutralise la solution, puis, après y avoir ajouté une solution de $FeCl_3$, on fait précipiter les ions Fe^{+++} par une solution de Na_2CO_3. Il se forme ainsi un précipité amorphe très volumineux d'hydroxyde et de sels basiques de Fe-(III); ce précipité joue le rôle du collecteur. C'est avec lui que se précipitent entièrement tous les microcomposants. Par la suite, le « concentré » obtenu est séparé de la solution (dans celle-ci demeure la plus grande partie du composant principal, le cuivre) et on le dissout ensuite dans un acide quelconque. On obtient ainsi une solution dans laquelle la concentration des microcomposants est déjà suffisante pour pouvoir doser ceux-ci quantitativement.

Outre la précipitation des ions à doser, on recourt à des méthodes d'extraction: on agite la solution en même temps qu'un solvant organique quelconque non miscible à l'eau. A ce moment, le composé coloré de l'élément à doser qui s'est formé par suite de l'action du réactif correspondant, est extrait de la solution aqueuse. Il passe dans la couche de solvant organique; pendant ce temps, l'ion à doser est séparé des ions gênants et est concentré. A titre d'exemple, on peut citer l'extraction des complexes thiocyaniques du fer, du cobalt, du molybdène et de quelques autres métaux au moyen de l'éther éthylique $(C_2H_5)_2O$, de l'alcool amylique $C_5H_{11}OH$ et d'autres solvants analogues. On sait (§ 35) que la méthode d'extraction a comme avantage, comparativement à la précipitation, ce fait que la surface de partage des phases dans ce cas n'est pas importante. Les phénomènes d'adsorption qui gênent beaucoup de séparations sont ainsi complètement éliminés. En outre, habituellement, la séparation est obtenue beaucoup plus rapidement que cela ne se réalise lors de la précipitation avec filtration et lavage ultérieur du précipité.

Au cours de l'extraction, la *substance correspondante se répartit entre le solvant organique et l'eau de telle façon que le rapport des concentrations de cette substance dans le solvant et dans l'eau* ($C_o : C_e$)* *au moment de l'équilibre constitue une valeur constante appelée constante de répartition.*

Au point de vue mathématique, cette *loi de la répartition* s'exprime par l'équation suivante:

$$\frac{C_o}{C_e} = K \qquad (1)$$

* C_o et C_e représentent les concentrations de la substance dans le solvant organique (C_o) et dans l'eau (C_e).

On voit d'après l'équation (1) que la répartition ne dépend pas de la concentration de la solution. Ainsi, au cas où la concentration de la substance diminue dans la phase aqueuse (C_e) c'est d'autant de fois que diminuera la concentration dans la couche de solvant organique (C_o). Par conséquent, en traitant à plusieurs reprises la solution par de nouvelles portions du solvant organique, la valeur de K étant suffisamment élevée, il est facile d'arriver pratiquement à extraire entièrement le corps considéré de la solution aqueuse. Toutefois, dans une série de cas, il n'est pas absolument nécessaire que l'extraction soit complètement achevée. Il importe surtout que le degré d'extraction soit identique aussi bien pour la solution étalon que pour celle que l'on a soumise à l'étude; or, ceci correspond précisément à l'équation (1).

Il y a lieu toutefois de remarquer que ce qui vient d'être dit est exact seulement à condition que la masse moléculaire du corps soit identique dans les deux phases. Si le corps est polymérisé dans l'une de celles-ci, la condition déterminant l'équilibre se complique. Si, lors du passage dans la couche de solvant organique, il se forme des polymères par combinaison de deux molécules des corps d'après le schéma suivant:

$$2A \rightleftarrows A_2$$

dans l'eau — dans le solvant organique

alors en situation d'équilibre, on aura:

$$\frac{C_o}{C_e^2} = K \qquad (2)$$

Dans ce cas, en raison d'une diminution de la concentration de la substance dans la phase aqueuse, par exemple de deux fois, la concentration dans la couche de solvant organique se réduira de quatre fois. L'efficience des extractions répétées décroît considérablement, aussi est-il beaucoup plus difficile de réaliser une extraction totale.

En même temps, l'intégralité de l'extraction devient indispensable. En effet, le degré d'extraction est ici fonction de la concentration: il sera identique pour la solution étudiée et pour la solution étalon à condition que leurs concentrations soient égales.

§ 121. Procédés de comparaison des colorations

Pour pouvoir déterminer la concentration d'une solution à étudier en comparant les colorations de celle-ci et d'une solution étalon, il faut que les deux solutions se trouvent dans des conditions absolument analogues. En raison de cela, on opère les dosages colorimétriques de la façon suivante.

1. On ajoute à la solution étalon les mêmes réactifs, dans le même ordre de succession et dans les mêmes quantités* qu'à la solution à étudier.

2. La réaction doit s'opérer simultanément dans les deux solutions, car la teinte change très souvent avec le temps.

3. Au cas où la solution à étudier contient des ions étrangers influant sur la coloration, et si cette influence ne peut en aucune façon être éliminée, il faut introduire des quantités à peu près semblables de ces ions dans la solution étalon. Il va de soi que si la coloration, en raison de la présence d'ions étrangers, devient trop intense, le dosage colorimétrique peut en général devenir impossible.

4. Les couleurs de la solution à étudier et de la solution étalon sont comparées dans des récipients absolument identiques, fabriqués avec du verre de la même espèce. En outre, les deux solutions doivent recevoir absolument le même éclairage.

Etant donné que l'œil ne peut pas apprécier quantitativement les différences existant entre l'intensité des couleurs des solutions comparées, on s'efforce, en colorimétrie visuelle, de rendre ces teintes identiques.

Connaissant la façon d'obtenir l'égalité des colorations, il n'est pas difficile non plus de calculer la concentration cherchée de la solution à étudier. D'après le procédé employ pour obtenir l'égalité des teintes, on distingue quatre méthodes visuelles de colorimétrie.

Parmi elles, la *méthode de dilution* et la *méthode de compensation* font obéir le système à la loi de Lambert-Beer (p. 486).

Au contraire, la *méthode de titrage colorimétrique* et la *méthode de comparaison de séries étalons* ont comme avantage ce fait qu'elles peuvent être appliquées au cas où le système n'obéit pas à cette loi.

Méthode de dilution. En appliquant cette méthode, on ne prépare qu'une seule solution étalon; quant à la concentration de celle-ci, elle est réalisée de façon à être égale à la concentration de la solution à étudier en recourant à la dilution graduelle de celle des solutions dont la teinte se trouve être la plus intense. Habituellement, cette dilution s'effectue dans des éprouvettes graduées (en millilitres et en dixièmes de millilitre) en verre (fig. 62). Ces éprouvettes sont placées dans un support en bois muni d'un écran en verre opale. On dilue la solution jusqu'à ce que les colorations paraissent (en examinant les solutions de côté) absolument identiques. Après avoir mesuré les volumes des solutions considérées avant et après la dilution, il n'est pas difficile de calculer d'après le titre de la solution étalon ($T_{ét.}$) le titre cherché de la solution à étudier ($T_{étud.}$).

* Comme cela a déjà été indiqué (p. 482) l'addition de quantités égales de réactif est nécessaire au cas où la valeur de $K_{inst.}$ du complexe coloré est relativement importante. En présence de complexes dont $K_{inst.}$ est très faible, l'excès de réactif n'agit pratiquement pas sur la coloration.

Supposons, par exemple, qu'on a versé dans une des éprouvettes un certain volume de solution étalon ($V_{ét.}$). Après avoir ajouté le réactif, la solution est diluée avec de l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne un volume $V_{ét.\,dil.}$. Dans une autre éprouvette, un volume bien déterminé de la solution à étudier $V_{étud.}$, après y avoir ajouté le réactif, est dilué jusqu'à ce qu'on obtienne un volume $V_{étud.\,dil.}$ de façon que sa teinte soit identique à celle de la solution étalon diluée.

Calculons les titres ($T_{ét.\,dil.}$ et $T_{étud.\,dil.}$) des deux solutions diluées obtenues. Chaque millilitre de la solution étalon de départ contient $T_{ét.}$ g de l'élément à doser. Par conséquent, il en a été prélevé $T_{ét.}V_{ét.}$ g. Or, étant donné qu'après dilution la quantité indiquée de l'élément est contenue dans un volume $V_{ét.dil.}$ ml, on aura:

$$T_{ét.\,dil.}=\frac{T_{ét.}V_{ét.}}{V_{ét.\,dil.}} \quad (1)$$

De même pour la solution à étudier, on peut écrire:

$$T_{étud.\,dil.}=\frac{T_{étud.}V_{étud.}}{V_{étud.\,dil.}} \quad (2)$$

Etant donné que les colorations de deux solutions diluées sont identiques, on aura $T_{étud.\,dil.}=T_{ét.\,dil.}$, et on obtiendra d'après les équations (1) et (2):

$$\frac{T_{étud.}V_{étud.}}{V_{étud.\,dil.}}=\frac{T_{ét.}V_{ét.}}{V_{ét.\,dil.}}$$

et

$$T_{étud.}=T_{ét.}\frac{V_{ét.}V_{étud.\,dil.}}{V_{étud.}V_{ét.\,dil.}} \quad (3)$$

Fig. 62. Eprouvette graduée pour dosage colorimétrique d'après la méthode de dilution

C'est d'après cette formule qu'on calcule les résultats obtenus de l'analyse en utilisant la méthode de dilution. Ce procédé est appliqué avec succès dans les cas où les solutions comparées ont des colorations voisines. Lorsque les teintes sont très différentes, les résultats de l'analyse ne sont pas suffisamment précis.

Méthode de compensation. Le principe de cette méthode, la plus utilisée en colorimétrie, basée sur la loi de Lambert-Beer, est déjà connu par ce qui a été exposé précédemment. La différence de l'intensité des colorations de la solution à étudier et de la solution étalon « est compensée » par une modification correspondante de l'épaisseur de la couche d'une des solutions.

Dans le cas des solutions de substances colorées (p. 488), obéissant à la loi de Lambert-Beer (les colorations étant égales), les produits de la hauteur (épaisseur) de la couche de solution par la concentration de celle-ci ont des valeurs identiques pour la solution à étudier et pour la solution étalon:

$$C_{\text{étud.}} h_{\text{étud.}} = C_{\text{ét.}} h_{\text{ét.}}$$

d'où l'on a:

$$C_{\text{étud.}} = C_{\text{ét.}} \frac{h_{\text{ét.}}}{h_{\text{étud.}}} \qquad (4)$$

C'est d'après cette formule qu'on calcule les résultats du dosage acquis grâce à la méthode de compensation.

La comparaison des colorations, accompagnée de la compensation de la différence existant entre les teintes en recourant à la modification de l'épaisseur de la couche d'une des solutions, se réalise dans des appareils spéciaux appelés *colorimètres.*

Méthode de titrage colorimétrique. En appliquant cette méthode, on prépare aussi une seule solution étalon, pourtant on égalise sa teinte avec celle de la solution à étudier non pas en diluant une des solutions, mais en augmentant graduellement la concentration de la solution étalon par addition à partir d'une burette d'une solution titrée du composant à doser.

En recourant à cette méthode, on opère le dosage dans des éprouvettes absolument identiques ayant un diamètre de 2 à 2,5 cm et une hauteur de 25 à 30 cm. On verse dans une de ces éprouvettes la solution à étudier en même temps que la quantité nécessaire de réactif favorisant la coloration. On introduit dans une autre éprouvette, servant à la préparation de la solution étalon, la même quantité de réactif indiqué et, autant que possible, toutes les impuretés (sels, acides, etc.) qui sont présentes dans la solution à étudier. Après quoi, les deux solutions sont diluées avec de l'eau jusqu'à ce que leur volume devienne égal. On aborde ensuite le titrage colorimétrique: on passe à la seconde éprouvette (qui ne contient que le réactif et les impuretés) pour y ajouter peu à peu à partir d'une burette (en mélangeant soigneusement) une solution titrée du composant à doser, et cela jusqu'à obtenir exactement la même coloration que celle de la solution à étudier. Si on doit à cet instant ajouter un volume considérable de solution titrée, par suite de quoi le volume du liquide dans l'éprouvette considérée s'accroît sensiblement, il y a lieu de diluer également la solution à étudier par une quantité égale d'eau.

On note d'après une burette la valeur du volume dépensé de solution titrée qui contient l'élément à doser. En connaissant le titre et en multipliant ces valeurs, on obtient la quantité de l'élément à doser dans la solution étalon préparée d'après le procédé qui vient

d'être décrit. Etant donné que la couleur de cette solution est semblable à celle de la solution à étudier, et que les volumes des deux solutions sont égaux, il y aura aussi égalité des quantités totales de l'élément à doser dans ces solutions.

La méthode du titrage colorimétrique n'implique pas que la loi de Lambert-Beer s'applique à la substance colorée considérée. Ce procédé aboutit à des résultats relativement exacts (l'erreur relative est d'environ 2 à 5 %), aussi est-il fréquemment utilisé en pratique.

Méthode de comparaison de séries étalons. Pour appliquer cette méthode, on prépare non pas *une* solution étalon, mais une *série* de celles-ci dont les concentrations en élément à doser vont graduellement en croissant. Ainsi, par exemple, pour doser le cuivre d'après ce procédé, on verse, en les mesurant exactement, dans une série d'éprouvettes identiques des quantités graduellement croissantes d'une solution étalon de $CuSO_4$. On agit sur ces quantités, pour transformer les ions Cu^{++} en ions $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ de teinte plus intense, par des volumes égaux du réactif correspondant (NH_4OH); on les dilue avec de l'eau jusqu'à obtenir un volume identique (par exemple 20 ml). On obtient ainsi une *échelle colorimétrique* montrant quelles colorations correspondent à diverses concentrations du cuivre dans la solution.

De même, on traite la solution à étudier par une solution de NH_4OH, en la diluant par la suite avec de l'eau, dans des conditions tout à fait analogues. On compare la coloration obtenue de cette façon avec celle des solutions étalons de l'échelle.

Lorsque les solutions comparées sont dans des conditions tout à fait semblables, à des teintes identiques correspondent des teneurs égales en cuivre. Par exemple, s'il se trouve que la solution à étudier est colorée de la même façon qu'une solution étalon contenant 4,0 mg de Cu^{++} dans 20 ml, ceci montre qu'il y a autant de Cu^{++} dans 20 ml de solution étudiée. Si cette dernière est colorée plus intensément qu'en présence de 4 mg mais plus faiblement qu'en présence de 4,5 mg, on peut admettre que la quantité de Cu^{++} présente est une moyenne comprise entre ces valeurs, c'est-à-dire qu'elle s'élève à peu près à 4,25 mg dans 20 ml*.

Etant donné qu'en utilisant la méthode de comparaison de séries étalons, on opère sur des concentrations identiques dans la solution étalon et dans celle à étudier, ce procédé peut aussi être appliqué à des substances n'obéissant pas à la loi de Lambert-Beer. Il a l'avantage de la simplicité et aussi de la rapidité de l'exécution des analyses. Toutefois, il va de soi que cette constatation n'est juste qu'à condi-

* Dans le cas considéré, on peut déterminer exactement la teneur en Cu^{++} en combinant la méthode examinée avec la méthode de dilution (voir p. 495).

tion que les dosages soient réalisés en masse. Pour des dosages uniques, la dépense de temps consacré à l'établissement de l'échelle ne se justifie pas suffisamment. La méthode examinée n'est pas très commode, en particulier si la coloration correspondant à l'essai est instable et si elle change avec le temps par suite de variations chimiques quelconques de la substance colorée. Une telle instabilité de la teinte rend indispensable le contrôle fréquent de l'échelle et le renouvellement de celle-ci. Parfois, on réussit à pallier cet inconvénient en réalisant l'échelle non pas à partir du composé coloré considéré, mais en utilisant quelques autres substances ayant une coloration semblable, mais qui sont plus stables au point de vue chimique.

Ainsi, par exemple, les couleurs offertes par le méthylorange en présence de diverses valeurs du pH peuvent être très bien imitées en mélangeant dans des proportions différentes les solutions de $FeCl_3$ et $Co(NO_3)_2$. On obtient ainsi une échelle colorimétrique très stable. Parfois, au lieu d'utiliser une série de solutions étalons, on recourt à des verres colorés (photofiltres), choisis à bon escient, ou même à des échelles colorées imprimées sur papier. On ne doit se servir de ces dernières qu'au cas où l'on peut se satisfaire d'une précision relativement peu élevée du dosage.

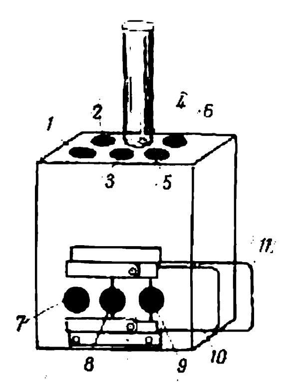


Fig. 63. Schéma d'un comparateur: *1, 2, 3, 4, 5, 6* — alvéoles pour éprouvettes; *7, 8, 9* — orifices horizontaux; *10, 11* — photofiltres

Lors de l'établissement de l'échelle colorimétrique, on choisit d'habitude la concentration minimum de l'élément à doser en adoptant une valeur voisine du seuil de sensibilité de la réaction considérée. Quant à la concentration maximum, elle ne doit pas dépasser plus de 20 fois la concentration minimum. En effet, pour des colorations trop intenses, leur comparaison faite en appliquant la méthode visuelle est loin d'être sûre.

Le choix du fond sur lequel s'opère la comparaison visuelle des colorations est très important. On ne doit pas examiner les solutions colorées en prenant comme fond une fenêtre vivement éclairée. En pareil cas, l'œil recevrait beaucoup de lumière et il se fatiguerait très rapidement. La meilleure façon de comparer les teintes consiste à opérer sur un fond de verre opale ou de papier blanc dans une chambre claire avec lumière diffuse.

L'opération est facilitée en utilisant un *comparateur* (fig. 63). Son emploi est également commode en ce sens qu'il permet d'éliminer l'influence exercée sur le résultat du dosage par la propre

teinte d'une solution à étudier (si, toutefois, cette couleur n'est pas trop intense). On opère de la façon suivante: placer dans l'alvéole *4* du comparateur une éprouvette contenant la solution à étudier colorée par le réactif. Introduire dans l'alvéole *3*, située en face, une éprouvette identique avec de l'eau. Placer dans les alvéoles *2* et *6* les éprouvettes renfermant les solutions étalons correspondantes de l'échelle, et dans les alvéoles *1* et *5* la solution à étudier sans réactif. Les colorations sont examinées à travers les orifices horizontaux *7*, *8* et *9* du comparateur.

L'impression visuelle que crée la solution à étudier, colorée par le réactif, dans l'éprouvette *4* se compose de: a) la teinte du composé de l'élément à doser, formé par suite de la réaction; b) la propre coloration de la solution à étudier, qui dépend de la présence dans celle-ci de quelques corps (ou ions) étrangers colorés. Une addition optique de couleurs, tout à fait semblable, se produit également dans le comparateur en ce qui concerne les solutions étalons. En effet, la lumière traverse non seulement ces dernières, mais aussi la solution à étudier non colorée par les réactifs (contenue dans les éprouvettes *1* et *5*). Par là même, l'influence exercée par la propre teinte de la solution sur les résultats du dosage est éliminée.

Pour comparer les colorations dans les comparateurs, on se sert parfois de photofiltres (*10*, *11*) que l'on place derrière et en face des orifices horizontaux (*7*, *8*, *9*) de l'appareil. En employant ces filtres, les différences d'intensité de couleurs se voient substituer aux différences de nuances plus aisées à surprendre. Par exemple, si on compare quelques solutions jaunes en opérant avec un photofiltre bleu, ces solutions paraîtront d'autant plus vertes que la teinte jaune de la solution sera plus intense.

Si, lors d'un dosage effectué en appliquant la méthode de comparaison de séries étalons, la couleur de la solution à étudier vient à être intermédiaire entre les teintes de deux solutions voisines de l'échelle, pour préciser le résultat de l'analyse, il est commode de combiner les deux méthodes. Dans ce cas, on dilue suffisamment la solution à étudier pour que sa coloration devienne semblable à celle de la solution la moins intensément colorée de l'échelle. Comme on sait de combien il a fallu augmenter le volume de la solution à étudier, il est facile de calculer la quantité cherchée de l'élément à doser dans cette dernière solution. Par exemple, si, pour rendre égale la coloration de la solution à étudier à celle d'une solution étalon contenant 4 mg de Cu^{++} dans 20,00 ml, il a fallu diluer la solution à étudier en faisant passer le volume de 20,00 à 22,00 ml, la quantité de Cu^{++} contenue dans la solution à étudier est égale à:

$$\frac{4 \cdot 22,00}{20,00} = 4,4 \text{ mg}$$

§ 122. Colorimètres

Le colorimètre le plus simple est celui d'écoulement (fig. 64). Il comprend deux cuves généralement cylindriques, graduées, absolument identiques, placées dans un support spécial au-dessus d'un écran constitué par un verre opale. Ces cuves sont munies de robinets d'où l'on peut faire écouler le liquide contenu. Après avoir versé dans une cuve la solution étalon et dans l'autre la solution à étudier, on laisse peu à peu s'écouler dans un bécher sec placé à cet effet le liquide le plus intensément coloré. On surveille les cuves d'en haut. Lorsque la teinte des solutions paraît absolument identique, on arrête l'écoulement. Ensuite, d'après les graduations sur les cuves on note les hauteurs de la solution à étudier et de la solution étalon. On calcule d'après la formule (4) la concentration cherchée de la solution à étudier. Pour obtenir une plus grande précision, l'expérience est répétée à plusieurs reprises; on prend la moyenne des données obtenues pour chaque solution. C'est de ces données moyennes $h_{\text{ét.}}$ et $h_{\text{étud.}}$ que l'on se servira pour les calculs.

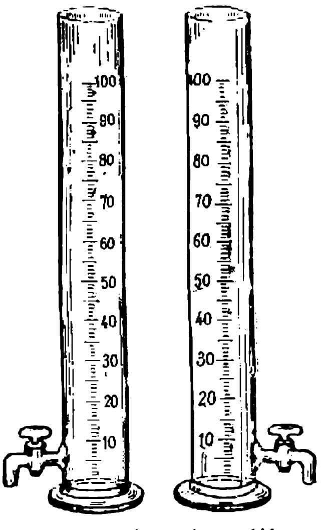


Fig. 64. Colorimètre d'écoulement le plus simple

Le colorimètre à immersion le plus utilisé est représenté sur la fig. 65.

La lumière qui tombe sur le miroir *1* est reflétée vers le haut et passe à travers la solution à étudier et la solution étalon contenues respectivement dans les gobelets *2* et *2a*. Ensuite, la lumière entre dans des cuves massives (ou creuses mais soudées aux deux bases) en verre *3* et *3a*. Puis, après avoir subi la réflexion à deux reprises dans les prismes *4* et *4a*, elle arrive dans l'œil de l'observateur par l'intermédiaire des lentilles *5*. L'observateur en regardant par l'oculaire *6* d'un tube aperçoit un champ visuel ayant la forme d'un cercle divisé en deux moitiés par un diamètre. Dans l'une de celles-ci parviennent des rayons ayant traversé la solution étalon; l'autre reçoit les rayons qui ont passé à travers la solution à étudier. Cette disposition facilite considérablement la comparaison des colorations; elle permet d'établir plus exactement l'instant où se réalise leur égalité grâce à la modification de l'épaisseur de la couche d'une des solutions. Cette variation est obtenue ici en faisant monter ou descendre le gobelet considéré au moyen des crémaillères *7* ou *7a* installées derrière l'appareil. Ceci change la profondeur de l'immersion de la

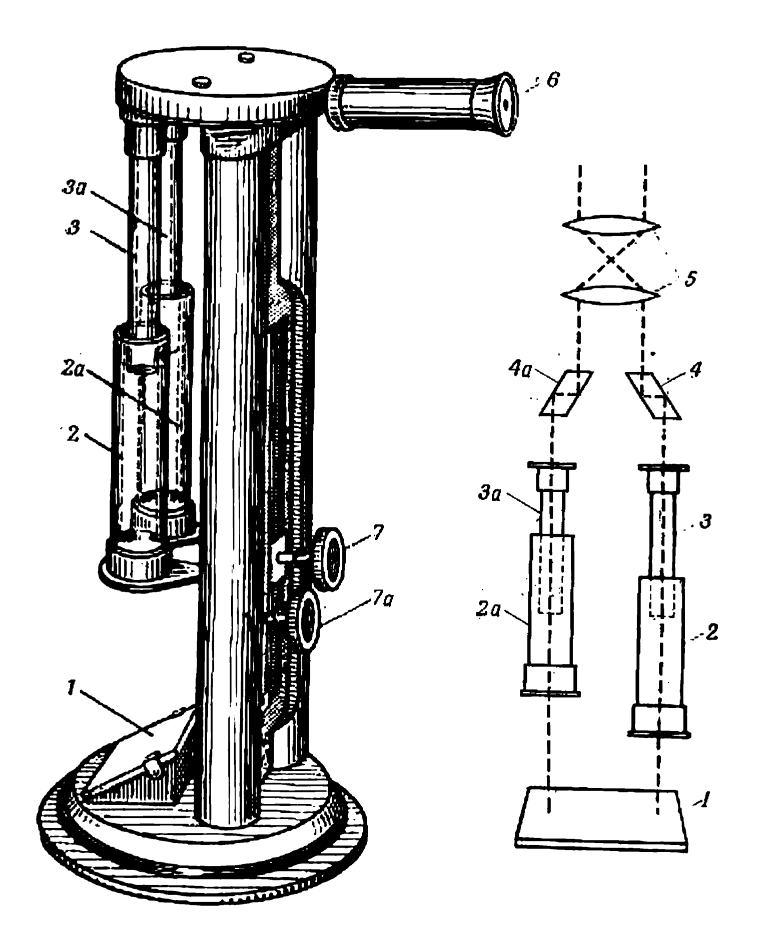


Fig. 65. Colorimètre à immersion et schéma du trajet des rayons à l'intérieur:

1 — miroir; *2*, *2a* — gobelets; *3*, *3a* — cuves en verre *4*, *4a* —prismes; *5* — lentilles; *6* — oculaire du tube; *7*, *7a*— crémaillères

cuve *3* (ou *3a*) dans la solution, ainsi se trouve modifiée la hauteur de la colonne de la solution, parcourue par le rayon lumineux.

Les hauteurs de ces colonnes pour les deux solutions ($h_{\text{ét.}}$ et $h_{\text{étud.}}$) sont mesurées au moyen d'échelles (graduées en millimètres) fixées le long des échancrures ménagées dans la face postérieure de l'appareil. A l'intérieur de ces échancrures, on peut au moyen des crémaillères déplacer deux réglettes portant des divisions, qui constituent un vernier. On peut s'en servir pour déterminer des dixièmes de millimètre. Ces verniers sont reliés aux supports des gobelets *2* et *2a*; ils se déplacent avec ceux-ci suivant le mouvement des crémaillères.

En faisant des lectures, on note la division de l'échelle *1*, dépassée par le trait zéro du vernier *2* (fig. 66). On obtient ainsi le nombre de millimètres entiers compris dans la hauteur de la solution à mesurer. Mais pour déterminer le nombre des dixièmes de millimètre, on regarde quelle est la division du vernier qui correspond à un des traits de l'échelle. Si, par exemple, le zéro du vernier a dépassé le trait 42 de l'échelle, et si sa division 7 coïncide avec une des divisions de ladite échelle, la hauteur de la colonne de la solution sera de 42,7 mm (fig. 66), etc.

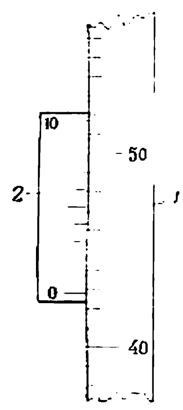


Fig. 66. Lecture au moyen du vernier

Lors du dosage, on place un des gobelets de telle façon que la cuve en verre *3* (ou *3a*) soit immergée dans la solution à peu près à la moitié de la profondeur de celle-ci. Ensuite, au moyen de la crémaillère correspondante, on modifie la position de l'autre gobelet jusqu'au moment où les deux moitiés du champ visuel sembleront pareillement colorées. Après avoir obtenu cela, on note les hauteurs des couches de la solution à étudier et de la solution étalon. Puis, d'après la formule (4) (p. 496) on calcule la concentration cherchée de la solution à étudier.

Quand on opère avec le colorimètre, il faut veiller à ne pas rayer les bases inférieures des cuves *3* et *3a*, soigneusement polies, que traverse la lumière. En effet, si elles venaient à être endommagées, le colorimètre serait hors service. Le plus souvent, ces rayures se produisent lorsqu'on enlève négligemment les gobelets du colorimètre pour les remplir avec les solutions. Aussi faut-il poser pour règle de *n'enlever les gobelets qu'après les avoir abaissés au moyen des crémaillères jusqu'à leur position inférieure extrême.*

Il faut également éviter soigneusement de faire déborder le liquide contenu dans les gobelets au moment où les cuves en verre (*3* et *3a*) s'y plongent. On peut prévenir cet inconvénient de la façon suivante : on relève les gobelets jusqu'à leur position supérieure extrême; au moyen

d'une pissette, on les remplit d'eau distillée jusqu'au bord. Ensuite, après avoir amené ces vases à leur position inférieure extrême, on y marque au moyen d'un crayon le niveau atteint par le liquide.

Par la suite, lorsqu'on remplit les gobelets avec la solution à étudier et la solution étalon, on amène le niveau presque jusqu'au trait de repère indiqué.

En opérant avec le colorimètre, il faut éviter la fatigue et la tension des yeux; ceux-ci, après quelques observations, perdent leur sensibilité permettant de découvrir de faibles variations dans l'intensité des teintes. Aussi, les observations doivent-elles s'effectuer dans une chambre relativement sombre en accordant aux yeux un repos de 30 à 40 secondes toutes les 20 secondes. On peut aussi observer alternativement tantôt avec un œil, tantôt avec l'autre.

Un des avantages les plus importants des opérations effectuées avec le colorimètre est la facilité avec laquelle on exécute les opérations répétées qui réduisent considérablement l'erreur occasionnelle pouvant être commise au cours d'une observation unique.

Aussi *répète-t-on obligatoirement à plusieurs reprises* l'opération d'égalisation des colorations de la solution à étudier et de la solution étalon au cours des dosages exécutés au moyen du colorimètre. En même temps, pour éliminer l'influence des défauts du système optique du colorimètre ou l'inégalité de l'éclairage des deux solutions, après quelques observations, on change de place les gobelets contenant les solutions; puis on répète les observations.

Etant donné que les dosages réalisés selon la méthode de compensation sont basés sur l'équation (4) déduite de la loi de Lambert-Beer, on n'applique ce procédé qu'à condition que la substance colorée considérée obéisse avec suffisamment d'exactitude à cette loi (voir §119).

§ 123. Notions de photocolorimétrie

En plus des méthodes visuelles, décrites ci-dessus, appliquées à la comparaison des colorations, on a également recours à d'autres procédés. Ainsi, d'après l'équation suivante:

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon h C}$$

(p. 486), on voit que l'intensité de la lumière ayant traversé la solution varie non seulement suivant les changements de concentration (C) ou de hauteur de la couche de solution (h), mais également d'après les variations de l'intensité (J_0) du flux lumineux qui y pénètre. On peut faire changer la valeur de J_0 en utilisant des diaphragmes. Les rayons lumineux passent à travers des orifices ménagés dans ceux-ci avant de parvenir à la solution.

C'est sur ce principe qu'est fondée la *méthode de diaphragmes* qui n'est pas examinée ici en détail.

De même, il n'est possible de présenter ici que des notions tout à fait générales de *photocolorimétrie*.

Au cours des dosages photocolorimétriques (p. 484), on juge de l'intensité de la lumière, ayant passé à travers la solution, d'après l'intensité du courant

photoélectrique créé par suite de l'éclairage de la surface sensibilisée à la lumière d'une cellule photoélectrique. On enregistre ce courant au moyen d'un galvanomètre introduit dans le circuit. Le dosage s'effectue dans des appareils spéciaux appelés *photocolorimètres* (*électrophotomètres*). Ces appareils peuvent être de deux types: ceux à « un bras » et ceux à « deux bras ».

Le schéma d'un photocolorimètre avec un seul bras optique du système de A. Davydov est représenté sur la fig. 67. En voici le principe: la lumière qui part d'une lampe à incandescence (*1*) se développe en un faisceau parallèle

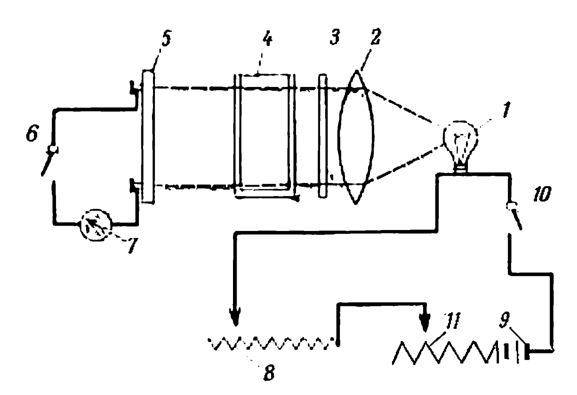


Fig. 67. Schéma d'un photocolorimètre à un seul bras optique:

1 — lampe à incandescence; *2* — lentille; *3* — photofiltre; *4* — cuvette; *5* — cellule photoélectrique; *6* — clef; *7* — galvanomètre; *8* — rhéostat pour réglage précis; *9* — batterie d'accumulateurs; *10* — clef; *11* — rhéostat pour réglage approximatif

grâce à une lentille (*2*); après avoir traversé le photofiltre (3), choisi à bon escient, et la solution à étudier contenue dans la cuvette (*4*), elle parvient à la cellule photoélectrique reliée au moyen d'une clef (*6*) à un galvanomètre (*7*). La source de lumière est constituée par une lampe de 6 à 12 V, semblable à celle que l'on utilise pour les phares des automobiles et qui est alimentée par une batterie d'accumulateurs (*9*).

Une intensité constante de la lumière a une importance décisive pour que l'appareil fonctionne avec exactitude. L'incandescence de la lampe est réglée au moyen de deux rhéostats mis en circuit: *11* (pour le réglage approximatif) et *8* (pour le réglage précis).

Pour exécuter le dosage, on remplit la cuvette (*4*) d'eau (ou d'une solution destinée à « un essai à blanc »*). Puis, après avoir mis en circuit au moyen d'une clèf (*10*) la lampe *1*, on règle l'incandescence de celle-ci au moyen des rhéostats *11* et *8*, de façon que l'aiguille du galvanomètre s'arrête sur la division 100.

En fin de compte, on verse l'eau (ou la solution de « l'essai à blanc ») hors de la cuvette. On remplit celle-ci de la solution à étudier (colorée par les réac-

* On appelle ainsi une solution qui contient les mêmes quantités de substances (y compris les réactifs ajoutés) que la prise d'essai analysée, mais dont l'élément à doser est absent.

tifs). On note la déviation de l'aiguille du galvanomètre, qui se produit à ce moment ($a_{étud.}$). Etant donné que cette déviation est proportionnelle à l'intensité de la lumière qui frappe la cellule photoélectrique, on peut, d'après les données obtenues, calculer la densité optique ($D_{étud.}$) de la solution, ce qui est déterminé par la présence dans celle-ci de la substance colorée. On a l'équation suivante:

$$D_{étud.} = \log \frac{J_0}{J_{étud.}} = \log \frac{100}{a_{étud.}} = 2 - \log a_{étud.}$$

Par conséquent, si d'après la loi de Lambert-Beer la densité optique (l'épaisseur de la couche demeurant invariable) est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser dans la solution ($C_{étud.}$), il se fera qu'en répétant l'expérience décrite ci-dessus avec la solution étalon et après avoir calculé également l'intensité optique de celle-ci, qui est de

$$D_{ét.} = \log \frac{100}{a_{ét.}}$$

on pourra écrire:

$$\frac{C_{étud.}}{C_{ét.}} = \frac{D_{étud.}}{D_{ét.}} \quad \text{ou} \quad C_{étud.} = C_{ét.} \frac{D_{étud.}}{D_{ét.}}$$

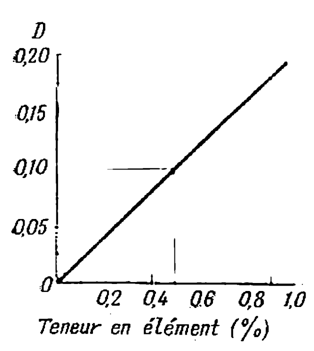


Fig. 68. Courbe de calibrage

Pourtant, il est plus commode de déterminer une fois pour toutes les densités optiques qui correspondent aux diverses concentrations de l'élément en recourant à une série de solutions étalons avec des concentrations graduellement croissant. D'après les données établies ainsi, on construit ce qu'on appelle « courbe de calibrage » (fig. 68). On s'en sert au cours des analyses pour trouver graphiquement la concentration de l'élément à doser.

Les photocolorimètres à deux bras optiques que l'on appelle aussi *différentiels* se distinguent du photocolorimètre à un seul bras optique, décrit ci-dessus, par le fait que, tout en disposant de la même source de lumière, ils contiennent deux systèmes optiques identiques, disposés symétriquement (fig. 69). Chacun de ceux-ci est muni d'un diaphragme. Les deux cellules photoélectriques sont incluses dans le schéma général de façon à se compenser, cela veut dire que les courants photoélectriques qu'elles émettent sont de sens inverse.

En raison de ce fait, en présence d'une coloration identique de la solution à étudier et de la solution étalon, la lumière qui les a traversées, en frappant les cellules photoélectriques correspondantes, fera émettre des courants photoélectriques d'intensité identique qui se compenseront entièrement les uns les autres. Ainsi, l'aiguille du galvanomètre se fixera sur zéro, ce qui est l'indication d'une intensité identique de la lumière qui a traversé les deux solutions. Au contraire, une faible différence d'intensités déterminera une différence facilement décelable entre les intensités des courants photoélectriques naissants. Il sera possible de mesurer cette différence grâce à la déviation de l'aiguille du galvanomètre, ou bien elle sera compensée par un petit tambour enregistreur spécial, lié à l'un des diaphragmes. Cet appareil présente l'avantage suivant: le résultat du dosage n'est nullement influencé par n'importe quelles oscillations de l'incandescence de la lampe, dues à des variations de tension dans le réseau.

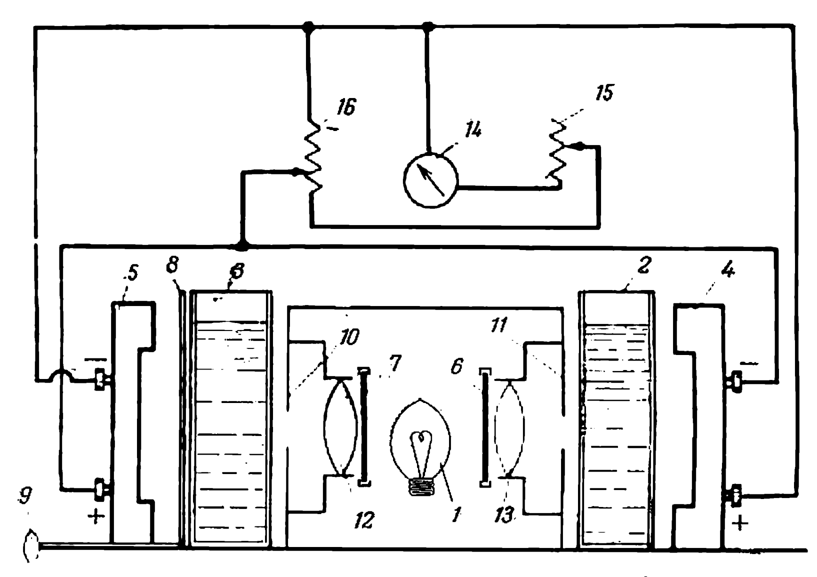


Fig. 69. Schéma du photocolorimètre différentiel:
1 — lampe à incandescence; *2, 3* — cuvettes; *4, 5* — cellules photoélectriques au sélénium; *6, 7* — photofiltres; *8* — écran métallique; *9* — manivelle pour faire tourner l'écran; *8, 10, 11* — diaphragmes à iris (l'un d'eux est relié à un petit tambour enregistreur); *12, 13* — lentilles de condensation; *14* — galvanomètre avec échelle de 100 divisions; *15, 16* — rhéostats

Pour conclure, il faut remarquer que la méthode photocolorimétrique est utilis en analyse volumétrique pour fixer le point équivalent lors du titrage.
Des précis et des articles spéciaux ont été consacrés à l'examen détaillé de la théorie et des méthodes de colorimétrie et de photocolorimétrie.

§ 124. Dosage du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre

Les dosages colorimétriques du cuivre peuvent être exécutés en appliquant des procédés divers. Les plus utilisés d'entre eux sont les méthodes à l'ammoniaque et au ferrocyanure.

En appliquant la méthode à l'ammoniaque, on utilise comme réactif déterminant la coloration une solution de NH_4OH qui forme avec l'ion Cu^{++} une série de complexes ammoniacaux colorés en bleu avec des nombres de coordinence divers. Habituellement, dans les conditions de dosages colorimétriques, on obtient les complexes $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et $[Cu(NH_3)_6]^{++}$, par exemple:

$$Cu^{++} + 4NH_4OH \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H_2O$$

La constante d'instabilité de l'ion $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ est de $5 \cdot 10^{-14}$. Le dosage du cuivre par la méthode ammoniacale est gêné par le

nicel et le cobalt qui forment avec l'ammoniaque des complexes colorés. Une certaine gêne provient également des cations qui forment avec l'ammoniaque des précipités d'hydroxydes peu solubles, par exemple Fe^{+++}, Al^{+++}, Mn^{++}, Pb^{++}, Sn^{++}, Bi^{+++}, Hg^{+++}, etc. Des quantités modérées de ces cations peuvent être séparées du cation Cu^{++} en les faisant précipiter par l'ammoniaque.

La méthode au ferrocyanure est basée sur la réaction de l'ion Cu^{++} avec le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{==} = Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Le ferrocyanure de cuivre qui se forme ainsi représente un corps peu soluble qui, en présence de concentrations considérables en ion Cu^{++}, se précipite sous forme d'un précipité rouge-brun. Dans des solutions fortement diluées au lieu d'un précipité on obtient une solution colloïdale de $Cu_2[Fe(CN)_6]$ virant du jaune-brun au jaune. Cette teinte, particulièrement dans les solutions très fortement diluées (jaunes), se maintient longtemps sans modification notable de l'intensité.

La comparaison de la coloration peut être réalisée en appliquant n'importe laquelle des méthodes indiquées ci-dessus.

Dans l'exercice décrit ci-dessous, on utilise la méthode de comparaison de séries étalons.

Solution étalon de $CuSO_4$. On a dissous une prise d'essai de 3,927 g de sulfate de cuivre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, recristallisé et chimiquement pur dans un matras jaugé de capacité de 1 litre. Pour réprimer l'hydrolyse, on acidule la solution par 5 ml d'acide sulfurique (densité relative 1,84). On la dilue avec de l'eau en faisant monter le niveau jusqu'au trait de repère et on la mélange. Un ml de cette solution contient 1,0 mg de cuivre.

Etablissement d'une échelle colorimétrique. Prendre 11 éprouvettes absolument identiques, d'un volume de 25 à 30 ml en traçant sur chacune d'elles avec un crayon qui marque le verre un repère qui correspond à un volume de 20 ml*. Après avoir rincé les éprouvettes avec de l'eau distillée, y verser, en mesurant exactement au moyen d'une pipette jaugée de 5 ml (fig. 37), les volumes suivants de la solution étalon de $CuSO_4$:

n° de l'éprouvette	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume de solution étalon en ml	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

* Ces repères doivent se trouver à la même hauteur, ce qui montre que les diamètres des éprouvettes sont égaux. On peut faire ces repères en collant sur les éprouvettes des bandelettes de papier.

Après avoir dilué les solutions que contiennent les éprouvettes avec de l'eau pour obtenir environ 8 à 10 ml, neutraliser H_2SO_4 qui y est présent en ajoutant goutte à goutte une solution 2 N de NH_4OH. Opérer ainsi jusqu'à ce qu'après addition de la dernière goutte de cette solution apparaisse un trouble qui ne disparaît pas lorsqu'on le mélange. Ensuite, ajouter dans chaque éprouvette 5,0 ml de solution 2 N de NH_4OH; diluer les solutions qui y sont contenues avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et mélanger. Pour que l'échelle colorimétrique obtenue ainsi ne se modifie pas à cause de la volatilisation de l'ammoniaque, il faut boucher hermétiquement les éprouvettes.

Mode opératoire. Après avoir versé dans un matras jaugé d'une capacité de 100 ml la solution de sel de cuivre à étudier, la dissoudre avec de l'eau jusqu'à ce que le niveau atteigne le trait de jauge; mélanger soigneusement. Dans l'éprouvette restante (la 11ᵉ) au moyen d'une pipette jaugée (ou d'une burette) verser, en mesurant exactement, 5,0 ml de solution à étudier. La neutraliser par une solution 2 N de NH_4OH jusqu'à ce qu'apparaisse un trouble qui se maintient. Ajouter encore 5,0 ml de solution; diluer la solution avec de l'eau afin que le niveau atteigne le trait de repère et mélanger.

Comparer la coloration obtenue avec celle des solutions étalons de l'échelle. Il est particulièrement commode de réaliser cette comparaison dans un comparateur (voir fig. 62). Après avoir trouvé une solution de l'échelle dont la teinte est semblable et après avoir déterminé sa teneur en cuivre, calculer la quantité de ce métal dans le volume total (100 ml) de la solution à étudier. Par exemple, si la coloration de la solution à étudier coïncide avec celle de la solution étalon de l'éprouvette n° 7, il se trouve que la quantité de Cu^{++} cherchée dans la solution à étudier est de

$$Q=\frac{3,5\cdot 100}{5}=70 \text{ mg}=0,070 \text{ g}$$

Si la coloration de la solution à étudier se présente comme intermédiaire entre les teintes de deux solutions voisines de l'échelle, on peut admettre que la quantité de cuivre contenue constitue une moyenne entre les quantités de ce métal, présentes dans ces solutions. S'il apparaissait que la solution à étudier soit colorée avec plus d'intensité que la solution étalon de l'échelle la plus concentrée (celle de l'éprouvette n° 10), on serait alors obligé de répéter l'expérience en prélevant dans une éprouvette le plus petit volume de la solution à étudier.

Il va de soi qu'en exécutant ce dosage, on peut aussi utiliser avec succès d'autres procédés de comparaison de colorations, examinés plus en détail aux § 125 et 126.

§ 125. Dosage du titane dans une solution de sulfate de titane

Ce dosage est fondé sur la réaction de formation du composé peroxydé de couleur jaune:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O = TiOSO_4 + H_2SO_4$$
$$TiOSO_4 + H_2O_2 = [TiO(H_2O_2)]SO_4$$

On réalise la réaction dans un milieu fortement acide et en présence d'un excès suffisamment important de H_2O. Le dosage est gêné par le vanadium, le cérium et le molybdène qui forment avec l'eau oxygénée des composés colorés. Les fluorures et les grandes quantités de phosphates constituent également des facteurs gênants, car ils fixent l'ion Ti^{++++}. L'ion Fe^{+++} ne gêne presque pas dans les solutions d'acide sulfurique et d'acide nitrique. En revanche, en présence des ions Cl^-, il se forme un complexe jaune $[FeCl_6]^{---}$ qui gêne le dosage. On peut masquer de petites quantités d'ions Fe^{+++} en ajoutant de l'acide phosphorique qui forme avec Fe^{+++} un complexe incolore plus solide $[Fe(PO_4)_2]^{---}$.

La comparaison des colorations peut être réalisée par toutes les méthodes. Ci-dessous on examinera en détail la méthode de dilution.

Solution étalon d'un sel de titane. On fait fondre dans un creuset de porcelaine (ou de platine) environ 0,2 à 0,3 g de TiO_2 et 2 à 3 g de $KHSO_4$. Le produit de cette fusion, après refroidissement, est lixivié par action de H_2SO_4 (à 10 %). Le reste de TiO_2 qui n'est pas dissous dans l'acide sulfurique est passé au filtre. Le filtrat est dilué avec de l'acide sulfurique et de l'eau pour atteindre un volume de 0,5 litre de façon qu'après dilution la solution contienne 5 % de H_2SO_4. On prélève des prises d'essai dont chacune a un volume de 50 ml. Par la méthode volumétrique (en réduisant Ti^{++++} en Ti^{+++} par le zinc et en titrant ensuite au moyen d'une solution de $FeCl_3$) on établit le titre de la solution*.

Mode opératoire. Après avoir placé dans un matras jaugé d'un volume de 100 ml la solution à étudier de $Ti(SO_4)_2$, la diluer avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et mélanger. Dans une des cuves colorimétriques bien sèches ou bien rincées avec une solution étalon d'un sel de titane (voir fig. 63) verser jusqu'à la division 10 (*très exactement* !) la solution étalon; y ajouter 8 à 10 ml d'eau oxygénée à 3 %; diluer avec de l'eau jusqu'à obtenir un volume de 30 ml; mélanger soigneusement.

Dans une autre cuve semblable, rincée au préalable avec la solution étudiée, verser 10,00 ml de cette dernière. Ajouter environ autant

* Si l'opération de fusion est effectuée dans un creuset de platine, on peut établir le titre de la solution par gravimétrie.

d'eau oxygénée (8 à 10 ml), puis après avoir mélangé, diluer graduellement la solution avec de l'eau, jusqu'à ce que la teinte de la solution devienne pareille à celle de la solution étalon*. Comme mesure de contrôle, changer les cuves de place et comparer de nouveau les teintes.

Après avoir obtenu que les colorations soient semblables, enregistrer les données du volume de la solution à étudier après dilution.

S'il se trouve que, même en diluant la solution à étudier jusqu'à atteindre un volume de 30 ml, cette solution continue à présenter une coloration encore plus intense que celle de la solution étalon, il faudra répéter l'expérience en prélevant de la solution à étudier un volume initial moindre (par exemple 5,00 ml). Le calcul de la teneur en titane s'effectue comme cela a été indiqué p. 496.

§ 126. Dosage du fer dans une solution de sel de fer

Pour le dosage colorimétrique du fer, on utilise la réaction entre les ions Fe^{+++} et CNS^{-}. Dans l'exposé précédent, on avait admis pour simplifier que la réaction se produit d'après l'équation:

$$Fe^{+++} + 3CNS^{-} \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

Les recherches ont montré toutefois qu'en réalité cette réaction s'opère d'une manière beaucoup plus compliquée, c'est-à-dire avec formation des complexes ferro-thiocyanatés avec les coordinences du fer depuis 1 jusqu'à 6. Les réactions se passent d'après les équations:

$$Fe^{+++} + CNS^{-} \rightleftarrows [Fe(CNS)]^{++}$$

$$[Fe(CNS)^{++} + CNS^{-} \rightleftarrows [Fe(CNS)_2]^{+}$$

etc., jusqu'à:

$$[Fe(CNS)_5]^{--} + CNS^{-} \rightleftarrows [Fe(CNS)_6]^{---}$$

Pour de petites concentrations du thiocyanate (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ M) la plus grande partie du fer passe dans le complexe $[Fe(CNS)]^{++}$. En cas d'augmentation de concentration en ions CNS^{-} dans la solution, ce complexe se transforme progressivement en complexes plus compliqués: $[Fe(CNS)_2]^{+}$, $[Fe(CNS)_3]$, $[Fe(CNS)_4]^{-}$, etc. L'intensité de la coloration de la solution augmente également. Pour cette raison, en situation d'exécution du dosage, il convient d'ajouter aux deux solutions comparées un grand excès de réactif, qui soit *tout à fait identique* dans les deux cas.

---

* Pour que les échelles des cuves ne gênent pas l'observation des colorations, ces cuves doivent être tournées de façon à ce que leurs divisions puissent être observées de côté.

Le dosage du fer par la méthode considérée est gêné par une série de substances. Parmi celles-ci, il y a tout d'abord les corps (ions) qui sont capables de fixer les ions Fe^{+++} ou les ions CNS^- dans des complexes plus stables. Tels sont, par exemple, les fluorures, les phosphates, les arséniates, les tartrates*, les sels de mercure, etc. En cas d'acidité faible, les acétates et les sulfates peuvent également gêner, et s'il y a un excès insuffisant de réactif, ce sont les chlorures qui peuvent être gênants. En outre, les réducteurs (par exemple, les ions S^{--}, SO_3^{--}, I^-, Sn^{++}, etc.) capables de réduire Fe^{+++} en Fe^{++} et les oxydants qui oxydent les ions CNS^- (par exemple, les ions MnO_4^-, NO_2^-, l'eau oxygénée, HNO_3 concentré, etc.) sont également gênants.

Les sels de fer-(III), en particulier ceux des solutions diluées, sont soumis dans une notable mesure à l'hydrolyse qui aboutit à la formation des sels basiques ou de l'hydroxyde de fer:

$$Fe^{+++} + H_2O \rightleftarrows [Fe(OH)]^{++} + H^+$$

$$Fe(OH)]^{++} + H_2O \rightleftarrows [Fe(OH)_2]^+ + H^+$$

et enfin

$$[Fe(OH)_2]^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+$$

La concentration des ions Fe^{+++} dans la solution diminue par suite de ce phénomène, ce qui entraîne un affaiblissement de la coloration. Afin d'éviter ce fait, on supprime l'hydrolyse en ajoutant de l'acide, de préférence de l'acide nitrique**.

La sensibilité de la méthode (c'est-à-dire la quantité minimum de Fe^{+++} que l'on peut déterminer par ce procédé) est de 0,0025 mg de fer dans 50 ml de volume final. Si l'on extrait le produit de réaction par de l'alcool isoamylique, la sensibilité de la méthode sera alors de 0,0005 mg de fer dans 10 ml d'extrait.

La coloration obtenue à la suite de la réaction entre Fe^{+++} et CNS^- est instable. Avec le temps, elle s'affaiblit par suite de la réduction des ions Fe^{+++} par les ions CNS^-. Pour cette raison, la méthode de comparaison de séries étalons est ici moins commode. Toutes les autres méthodes peuvent être utilisées avec succès. Ultérieurement, nous examinerons le mode opératoire du dosage de Fe^{+++} au moyen de méthodes de titrage colorimétrique et de compensation.

Solution étalon initiale de sel de fer-(III). On dissout dans l'eau acidulée par 5 ml de H_2SO_4 (densité relative 1,84) une prise d'essai de 0,8640 g d'alun ferro-ammoniacal $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ chimiquement pur, non effleuri, et on dilue la solution avec l'eau jusqu'à

* Sels de l'acide tartrique $H_2C_4H_4O_6$.

** La concentration de l'acide nitrique ne doit toutefois pas être trop grande sinon HNO_3 peut oxyder les ions CNS^-.

ce qu'elle atteigne un volume de 1 litre. Une telle solution* contient 0,1 ml de fer dans 1 ml.

Dosage de Fe^{+++} par la méthode de titrage colorimétrique. Après avoir placé dans un matras jaugé de 100 ml de capacité la solution de sel de fer-(III), qui doit être soumise à l'analyse et qui contient de 0,04 à 0,20 mg de Fe^{+++}, diluer cette solution avec l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de jauge; mélanger soigneusement. Dans un autre matras jaugé de 100 ml de capacité, préparer la solution avec laquelle on procédera au titrage. Pour cela, mesurer exactement à l'aide d'une pipette (ou d'une burette) 10,00 ml de solution étalon d'alun et, après avoir dilué cette solution jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de repère, mélanger soigneusement. Remplir la burette avec la solution obtenue (dont le titre est égal à 0,01 mg/ml de fer) en la rinçant préalablement deux fois avec ce liquide.

Ensuite mesurer à l'aide d'une pipette 25,00 ml de solution étudiée et la verser dans l'une des deux cuves colorimétriques (fig. 70) ou dans l'un des deux gobelets absolument identiques. Verser dans l'autre cuve 25,00 ml d'eau. Ajouter 10 gouttes de solution de HNO_3 (densité relative 1,2) dans les deux cuves (gobelets) et 5 ml de solution à 10 % de NH_4CNS en mesurant cette dernière à l'aide d'une petite mesure (de 10 ml) ou à l'aide d'une pipette.

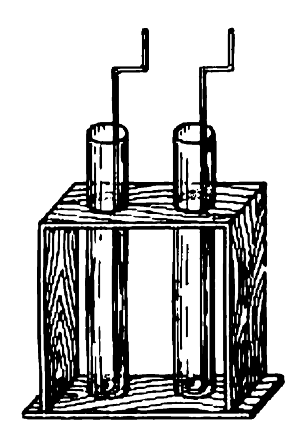


Fig. 70. Cuves cylindriques avec leurs mélangeuses et support pour titrage colorimétrique

Placer les deux cuves (gobelets) dans un support spécial ou sur une feuille de papier blanc et titrer la solution incolore ne contenant que de l'eau et des réactifs à l'aide d'une solution de sel de fer-(III) jusqu'à ce que la coloration des deux solutions devienne identique. Pour que l'augmentation de volume de la solution à titrer n'ait pas de conséquences sur le résultat du dosage, il faut faire, avant la fin du titrage, la lecture d'après la burette. Ayant noté la quantité obtenue, il faut ajouter à la solution étudiée la même portion d'eau.

Après avoir obtenu l'égalité des colorations, et ayant noté les lectures faites d'après la burette, répéter encore 1 ou 2 fois cette expérience en prenant chaque fois une nouvelle portion de la solution étudiée et un nouveau volume d'eau. Prendre la moyenne arithmétique

* Le titre de cette solution peut être vérifié par la méthode gravimétrique (§ 41) ou volumétrique (§ 94).

de tous les résultats obtenus. Après l'avoir multipliée par le titre de la solution de sel de fer-(III) (0,01 mg/ml), trouver la quantité totale de fer dans 25 ml de solution étudiée qui ont été prélevés pour l'analyse. Convertir le résultat obtenu comparativement à 100 ml de solution et l'exprimer en grammes.

Dosage de Fe^{+++} par la méthode de compensation. Après avoir placé la solution à analyser dans un matras jaugé de 100 ml de capacité, diluer cette solution avec l'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne le trait de jauge; la mélanger soigneusement. Diluer dans un autre matras jaugé 10,00 ml de solution étalon d'alun jusqu'à atteindre un volume de 100 ml.

Avant de procéder au dosage, régler le colorimètre (voir fig. 65) de façon que lorsqu'on regarde à travers l'oculaire (*6*), les deux moitiés du champ visuel paraissent éclairées de manière tout à fait identique. Une fois ceci obtenu, abaisser à l'aide des crémaillères les gobelets *2* et *2a* dans la position la plus basse possible et les sortir avec précaution du colorimètre.

Mesurer dans l'un des gobelets* 10,00 ml de solution étudiée et dans l'autre gobelet 10,00 ml de solution étalon. Ajouter à ces solutions 4 gouttes de solution de HNO_3 (densité relative 1,2) et 5,0 ml de solution à 1 % de NH_4CNS. Après avoir bien mélangé, placer le gobelet contenant la solution étalon dans l'alvéole de droite du colorimètre et le gobelet renfermant la solution étudiée dans l'alvéole de gauche. Soulever ensuite les gobelets d'une distance telle que les cuves correspondantes (*3* et *3a*) soient immergées dans le liquide d'au moins 0,5 à 1 cm. Ensuite, en regardant à travers l'oculaire *6*, soulever progressivement à l'aide de la crémaillère celle des solutions qui est colorée le plus intensément jusqu'à ce que les deux moitiés du champ visuel semblent colorées de manière tout à fait identique. Il faut en même temps laisser l'œil se reposer le plus souvent possible étant donné qu'il se fatigue rapidement et qu'il perd la capacité de distinguer les différences infimes de teintes.

Ayant obtenu l'égalité des colorations, la vérifier ensuite, après un repos des yeux de 1 à 2 minutes. Puis, faire les lectures d'après les échelles (p. 503) et calculer le rapport des hauteurs $h_{ét.} : h_{étud.}$. Si ce rapport est voisin de l'unité (c'est-à-dire si les concentrations des deux solutions ne diffèrent pas fortement), répéter au moins trois fois l'expérience. Ensuite, sans changer la position du colorimètre, changer de place les gobelets et faire de nouveau au moins 3 observations. Noter toutes les données obtenues.

La comparaison des colorations dans le colorimètre fournit les résultats les plus précis dans le cas où les teintes sont proches l'une

* Ces gobelets doivent être propres et tout à fait secs. Dans le cas contraire, on les lave et on les essuie intérieurement et extérieurement à l'aide d'un essuie-mains doux. Il ne faut en aucun cas les faire sécher dans l'étuve.

de l'autre. Pour cette raison, si le rapport $h_{ét.} : h_{étud.}$ diffère fortement de l'unité, il est indispensable de diluer préalablement avec de l'eau, pour multiplier d'un nombre déterminé de fois, le volume de la solution qui a la plus grande concentration. Etant donné qu'il faudra tenir compte de la valeur de cette dilution lors du calcul des résultats de l'analyse, cette opération doit être faite de la manière la plus précise possible, c'est-à-dire à l'aide d'une pipette (ou d'une burette) et d'un matras jaugé. Par exemple, si le rapport $h_{ét.} : h_{étud.}$ se trouvait, lors de la première mesure, être égal à environ 3,6, c'est-à-dire si la solution étudiée est 3,6 fois plus concentrée que la solution étalon, il convient de diluer préalablement cette solution de 4 fois.

Pour cela, on peut prendre dans une pipette une nouvelle portion (25,00 ml) de la solution étudiée et la diluer dans un matras jaugé, jusqu'à ce qu'elle atteigne un volume de 100 ml. Ensuite, en se servant de la solution diluée obtenue, on prépare à nouveau dans des gobelets* les solutions colorées ainsi que cela a été décrit ci-dessus. On compare la coloration de ces solutions dans le colorimètre en faisant au moins 6 observations. Quand l'expérience sera terminée, il faut tout de suite verser les solutions hors des gobelets du colorimètre et bien laver ces récipients à l'eau distillée**.

Calculs. Supposons que les observations obtenues lors du dosage sont les suivantes:

n° de l'expérience	$h_{ét.}$	$h_{étud.}$	n° de l'expérience	$h_{ét.}$	$h_{étud.}$
1	32,0	28,1	4	30,0	27,0
2	32,0	28,5	5	30,0	26,8
3	32,0	27,8	6	30,0	26,1
Moyenne	32,0	28,1	Moyenne	30,0	26,6

Trouvons tout d'abord les valeurs moyennes des rapports $h_{ét.} : h_{étud.}$. Elles sont égales à 1,14 pour la première position des gobelets contenant les solutions (expériences n°s 1, 2, 3) et à 1,12 pour la deuxième position des gobelets (expériences n°s 4, 5, 6). En moyenne cela signifie que $h_{ét.} : h_{étud.} = 1,13$.

De là, nous trouvons que le titre utilisé lors du dosage de la solution étudiée est égal à:

$$T_{étud.} = T_{ét.} \frac{h_{ét.}}{h_{étud.}} = 0,01 \cdot 1,13 = 0,0113 \text{ mg/ml}$$

* Il convient de les laver préalablement et de les essuyer jusqu'à ce qu'ils soient complètement secs.

** Il ne faut jamais laisser les solutions dans les gobelets, étant donné que cela provoque une détérioration des parties métalliques.

Par conséquent, dans 100 ml de cette solution il y avait en tout:

$$Q_{\text{étud.}}=0{,}0113\cdot 100=1{,}13 \text{ mg}=0{,}00113 \text{ g de Fe}$$

Si la solution étudiée a été diluée de 4 fois par de l'eau avant le dosage colorimétrique, le résultat obtenu doit encore être multiplié par 4. De cette manière, la quantité totale de fer se trouvera être égale à:

$$Q_{\text{étud.}}=0{,}0113\cdot 100\cdot 4=4{,}52 \text{ mg}=0{,}00452 \text{ g}$$

Outre la méthode thiocyanométrique examinée ci-dessus, on utilise la méthode de Sagaïdatchny (lors du dosage colorimétrique du fer) au cours de laquelle on se sert à titre d'agent de réaction d'une solution d'acide salicylique qui fournit avec les sels de fer-(III) une coloration violette. Les sels de fer-(II) ne donnent pas de coloration.

La sensibilité de la réaction est extrêmement grande: la coloration est déjà décelable dans les solutions contenant une partie de Fe^{+++} pour 10 millions de parties d'eau. La méthode fournit les meilleurs résultats en milieu acide (pH $\geqslant$ 2) pour une teneur de 0,2 à 0,3 mg de Fe^{+++} dans 100 ml de solution. On utilise à titre de réactif la solution saturée d'acide salicylique $C_6H_4(OH)COOH$ dans la proportion de 2 à 4 ml pour 100 ml.

Au cours de ces dernières années, on emploie couramment l'acide 1,2,5-sulfosalicylique qui a une série d'avantages par rapport à l'acide salicylique.

§ 127. Détermination de la concentration en ions hydrogène (pH)

L'indice d'hydrogène pH est expérimentalement déterminé par diverses méthodes que l'on peut diviser en méthodes potentiométriques et colorimétriques. Les méthodes potentiométriques sont basées sur la mesure de la force électromotrice d'un élément galvanique dont l'un des liquides d'électrode est la solution étudiée. La force électromotrice d'un tel élément est liée d'une manière fonctionnelle à la concentration en ions H^+ dans la solution étudiée par l'équation de Nernst (§ 79) à l'aide de laquelle on calcule précisément le pH de la solution.

A titre d'exemple, examinons un élément galvanique constitué d'une électrode normale à hydrogène décrite p. 357 (contenant des ions H^+ avec une concentration égale à 1 ion-g/l) et d'une autre électrode normale à hydrogène qui se distingue de la première uniquement par le fait que le liquide d'électrode est dans ce cas la solution étudiée avec une concentration inconnue en ions H^+. On admet que le potentiel de la première électrode est égal à zéro. Le potentiel de la deuxième électrode (E_x) est lié à la concentration en ions H^+ dans la solution étudiée par l'équation de Nernst:

$$E_x=0+\frac{0{,}058}{1}\log[H^+]=0{,}058\log[H^+]$$

La force électromotrice de l'élément (E) est égale à la différence de potentiel des deux électrodes, c'est-à-dire

$$E=0-E_x=-E_x=-0{,}058\log[H^+]$$

étant donné que:

$$-\log [H^+] = pH, \quad \text{on a } E = 0,058 \text{ pH}$$

et

$$pH = \frac{E}{0,058} \qquad (1)$$

D'après cette équation, en se servant de la valeur de E déterminée par expérience, on calcule le pH de la solution étudiée. En pratique, on se sert à la place d'une électrode normale à hydrogène d'une électrode au calomel dont il est plus commode de se servir (voir le renvoi p. 381) et dont le potentiel ($E_{cal.}$) est exactement connu. Dans ce cas:

$$E = E_{cal.} - E_x = E_{cal.} + 0,058 \text{ pH}$$

et

$$pH = \frac{E - E_{cal.}}{0,058} \qquad (2)$$

La méthode potentiométrique est la plus précise (sa précision est de l'ordre de 0,01 unité de pH), mais elle est assez minutieuse et exige qu'on dispose de l'appareillage nécessaire. Pour cette raison, on se sert le plus souvent dans la pratique des méthodes colorimétriques de détermination du pH, qui sont plus simples et dont la précision est de l'ordre de 0,1 à 0,2 unité de pH*.

Les méthodes colorimétriques sont basées sur l'utilisation d'indicateurs de pH qui sous l'influence de la solution à étudier prennent une coloration d'après laquelle on juge de la concentration en ions H^+ dans ce liquide. Ainsi qu'on le sait d'après ce qui a été vu précédemment (§ 60), les indicateurs de pH ne changent leur coloration qu'à l'intérieur d'un domaine déterminé de valeurs du pH appelé *zone de virage* de l'indicateur. Ce n'est qu'à l'intérieur de ce domaine qu'on a une valeur déterminée du pH de la solution pour chaque coloration donnée. En dehors de cette zone, les solutions qui ont des pH fortement différents possèdent la même coloration. D'après ce qui vient d'être dit, il est clair que *n'importe quel indicateur peut être utilisé pour le dosage des valeurs du pH uniquement au cas où cette valeur se trouve à l'intérieur des limites de la zone de virage de l'indicateur.* Autrement dit, lorsqu'on ajoute l'indicateur à la solution étudiée, il acquiert une des colorations intermédiaires et non pas une des colorations extrêmes.

Par conséquent, avant de procéder à la détermination colorimétrique du pH, il faut à l'aide d'essais préalables choisir l'indicateur qui convient à la solution donnée. On peut procéder de diverses manières au choix de cet indicateur. Les méthodes utilisées dans ce cas se divisent en méthodes *tampons* et méthodes *sans tampons.*

Dans les méthodes tampons, après avoir choisi un indicateur convenable, on prépare d'après les procédés élaborés une fois pour toutes

* Pour avoir la description plus détaillée de la méthode potentiométrique de détermination du pH, voir les manuels de chimie physique.

(voir *Appendice VII*) une série de solutions tampons étalons dont les valeurs du pH se trouvent dans les limites de la zone de virage de l'indicateur considéré et qui augmentent progressivement de 0,2 unité de pH. On mesure des volumes égaux, par exemple 10 ml, de solutions tampons dans une série de tubes à essai identiques en leur ajoutant des quantités égales (par exemple 10 gouttes) de l'indicateur considéré et en mélangeant bien. On obtient alors une échelle colorimétrique qui indique quelles sont les colorations prises par l'indicateur considéré pour les diverses valeurs du pH.

Après avoir préparé l'échelle, on place dans une éprouvette tout à fait identique à celles de l'échelle les mêmes quantités de la solution étudiée (10 ml) et de l'indicateur (10 gouttes), et on les mélange bien. On compare la coloration obtenue avec celle des solutions étalons de l'échelle. Etant donné que les conditions de préparation des solutions sont tout à fait analogues, à des colorations identiques correspondent des valeurs identiques du pH.

Ainsi, on voit que pour le procédé, examiné ci-dessus, de la détermination du pH, on se sert de la méthode de comparaison de séries étalons. Les déterminations sont faites extrêmement rapidement si l'on ne tient pas compte du temps utilisé pour la préparation de l'échelle. Malheureusement, ces échelles sont instables, de sorte qu'il faut les renouveler souvent. On est obligé d'accepter cet inconvénient si les colorations fournies par l'indicateur considéré ne peuvent pas être imitées par mélange des solutions avec des composés chimiques plus stables (voir, par exemple, ce qui a été dit sur l'échelle de méthylorange p. 499).

Outre les méthodes tampons de détermination du pH, on utilise également celles sans tampons. On connaît deux variantes différentes de ces méthodes. L'une d'entre elles est basée sur l'utilisation des indicateurs unicolores du type du paranitrophénol (p. 272), de la phénolphtaléine, etc. L'autre (examinée en détail ci-dessous) est basée sur l'utilisation des indicateurs bicolores. Cette méthode est très intéressante du point de vue théorique en tant qu'illustration de la théorie des indicateurs de pH et en même temps elle est plus précise.

Dans les déterminations faites d'après cette méthode, on utilise en général six indicateurs dont les zones de virage englobent le domaine de valeurs du pH de 3,0 à 9,6, qui présente le plus d'intérêt pratique (*Tableau 20*).

La méthode est basée sur l'utilisation de l'équation fondamentale de la théorie des indicateurs de pH* :

$$pH = pK - \log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}} \quad (3)$$

* Pour la déduction de l'équation, voir p. 276.

On voit d'après l'équation que lors de l'addition de n'importe quel indicateur de pH à telle ou telle solution, il s'établit un rapport déterminé entre les concentrations de la forme acide ($C_{forme\ acide}$) et de la forme basique ($C_{forme\ basique}$) suivant la valeur du pH de la solution.

Tableau 20

Indicateurs bicolores utilisés pour la détermination du pH

Indicateurs	pK	Coloration		Méthode de préparation de la solution d'indicateur
		Forme acide	Forme basique	
Bleu de bromophénol	4,1	Jaune	Bleue	On broie 0,1 g avec 1,5 ml 0,1 N de NaOH et on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml
Méthylrouge ...	5,0	Rouge	Jaune	On dissout 0,1 g dans 300 ml d'alcool et on dilue jusqu'à un volume de 500 ml
Pourpre de bromocrésol	6,3	Jaune	Pourpre	On broie 0,1 g avec 1,45 ml 0,1 N de NaOH et on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml
Rouge de phénol .	7,7	Jaune	Rouge	On broie 0,1 g dans 2,85 ml 0,1 N de NaOH et on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml
Rouge de crésol . .	8,1	Jaune	Rouge	On broie 0,1 g dans 2,65 ml 0,1 N de NaOH et on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml
Bleu de thymol . .	8,8	Jaune	Bleue	On broie 0,1 g dans 2,15 ml 0,1 N de NaOH et on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml

Etant donné que ces formes ont une coloration différente, la valeur du rapport $\frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$ détermine la nuance de la coloration prise par l'indicateur à une valeur donnée du pH. Par exemple, pour le rouge de phénol et pour un pH égal à son pK (7,7), nous obtenons par l'équation (1):

$$7{,}7 = 7{,}7 - \log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}}$$

d'où

$$\log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}} = 1$$

Il s'ensuit que lorsqu'on ajoute 10 gouttes de solution de rouge de phénol à 10 ml de solution tampon dont le pH est égal à 7,7, l'équilibre entre les formes diversement colorées s'établit de telle manière que la moitié (c'est-à-dire 5 gouttes d'indicateur) soit présente dans la solution sous l'aspect de forme basique de couleur rouge* et que l'autre moitié soit présente sous l'aspect de forme acide de couleur jaune.

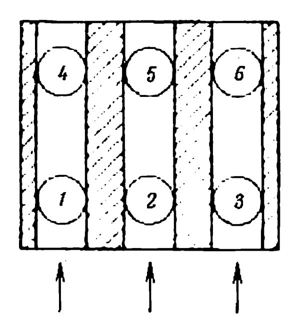


Fig. 71. Disposition des tubes à essai dans le comparateur

Par suite de l'addition optique de ces deux couleurs, il se forme pour le pH considéré une impression de coloration orange intermédiaire.

C'est exactement la même addition optique de couleurs qui se produit quand on prend deux éprouvettes identiques, l'une contenant un acide (HCl) et l'autre un alcali (NaOH). Après avoir ajouté à chacune de ces éprouvettes 5 gouttes de rouge de phénol, et après les avoir placées dans les alvéoles *2* et *5* du comparateur (fig. 71), on examine les deux solutions dans la direction indiquée par les flèches. Dans la solution de HCl, presque toute la quantité (5 gouttes) d'indicateur est transformée en forme acide ($HInd^0$) et, dans la solution de NaOH, toute la quantité est transformée en forme basique (Ind^-).

---

* Le rouge de phénol est un acide faible qui existe sous deux formes tautomères $HInd^0$ et HInd. Les équilibres dans les solutions de rouge de phénol correspondent au schéma:

$$\underset{\text{jaune}}{HInd^0} \rightleftarrows \underset{\text{rouge}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{rouge}}{Ind^-}$$

Par conséquent, les molécules $HInd^0$ non dissociées qui se sont accumulées dans la solution lors de l'acidification de celle-ci sont ici la forme acide. Les anions Ind^-, vers lesquels se déplace l'équilibre lors de la fixation des ions H^+ par les ions OH^- de base, représentent la forme basique.

Par conséquent, lorsqu'on regarde à travers les deux solutions, on peut voir une coloration orange. Si cette coloration diffère quelque peu de la teinte fournie par la solution tampon à pH 7,7 (pour 10 gouttes d'indicateur), c'est parce que l'épaisseur de la couche de liquide à travers laquelle doit passer la lumière est deux fois plus faible dans ce dernier cas (une éprouvette) que dans le premier (deux éprouvettes).

Si, par contre, on place également une éprouvette renfermant de l'eau dans le comparateur en face de la solution tampon contenant 10 gouttes d'indicateur, la coloration sera identique dans les deux cas.

De cette manière, la solution tampon avec pH 7,7 peut être, du point de vue de la coloration obtenue avec 10 gouttes de rouge de phénol, remplacée avec succès par deux solutions, d'acide et de base, auxquelles on a ajouté 5 gouttes de l'indicateur considéré.

Supposons maintenant qu'on a ajouté 2 gouttes de rouge de phénol à l'éprouvette contenant l'acide et qu'on a ajouté 8 gouttes de cet indicateur à l'éprouvette renfermant l'alcali, c'est-à-dire un nombre de gouttes tel que la somme des nombres de gouttes de l'indicateur dans l'acide et dans l'alcali soit comme auparavant égale à 10. A quel pH correspond la coloration totale fournie par cette paire d'éprouvettes? Pour résoudre ce problème, on remplace le rapport des concentrations dans l'équation (3) par le rapport du nombre de gouttes de l'indicateur dans les solutions de l'acide et de l'alcali :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK} - \log \frac{C_{\text{forme acide}}}{C_{\text{forme basique}}} = 7{,}7 - \log \frac{2}{8} = 8{,}3$$

La paire de solutions considérée donne par conséquent la même coloration totale que la solution tampon avec pH 8,3 (pour 10 gouttes de l'indicateur et en présence d'une deuxième éprouvette renfermant de l'eau).

Le principe sur lequel se fonde la méthode considérée de la détermination du pH devient clair grâce à tous ces exemples.

Choix de l'indicateur. Ainsi que cela a déjà été indiqué, la première opération lors de la détermination colorimétrique du pH est le choix d'un indicateur convenable. Le plus commode est de procéder à ce choix en déterminant approximativement le pH à l'aide de ce qu'on appelle *indicateurs universels*. Ce sont des mélanges de deux ou de plusieurs indicateurs choisis de manière que leur coloration change dans un vaste domaine des valeurs du pH.

L'un des indicateurs universels les plus simples du point de vue de sa composition et qui est en même temps le plus commode est un mélange d'indicateurs de méthylrouge et de bleu de thymol*, préparé

* 0,375 g de bleu de thymol et 0,125 g de méthylrouge sont dissous dans 100 ml d'alcool éthylique à 70 %.

d'une manière déterminée. En présence de changement de pH d'une solution, cet indicateur prend les colorations suivantes :

pH	Coloration	pH	Coloration
4 . .	rouge	8	vert pâle
5 .	orange	9	verte
6	jaune-rose	10	bleu-vert
7	jaune		

A la place de l'indicateur qui vient d'être décrit, on peut également utiliser l'indicateur universel représentant un mélange de plusieurs indicateurs qui est fourni par l'industrie soviétique sous le nom EIV-1. Les colorations prises par cet indicateur pour les diverses valeurs du pH sont les suivantes :

pH	Coloration	pH	Coloration
2 et au-dessous . .	rouge-rose	6 . .	jaune citron
3	rouge-orange	7	jaune-vert
4	orange	8	verte
5	jaune-orange	9	bleu-vert
		10 et au-dessus	violette

Lorsqu'on opère avec des indicateurs universels, on place dans la cavité d'une plaquette à touche (ou bien dans un creuset en porcelaine) de 0,5 à 1 ml (10 à 20 gouttes) de solution étudiée et on ajoute une goutte de solution d'indicateur.

Il est encore plus commode du procéder à la détermination approximative du pH à l'aide du papier indicateur universel qui est produit par le laboratoire de la section lettone de la Société chimique de l'U.R.S.S. D. Mendéléev. On y joint une échelle colorimétrique qui indique à quelles couleurs correspondent les différentes valeurs du pH dans des limites comprises entre pH 1 et pH 10. La présence de cette échelle facilite beaucoup la détermination.

Après avoir déterminé de la manière décrite ci-dessus la valeur approximative du pH de la solution étudiée, on choisit sur la base de cette approximation le plus convenable des indicateurs cités au *Tableau 20*. Supposons, par exemple, que l'essai avec l'indicateur a montré que le pH $\approx$ 6. Donc c'est celui des indicateurs dont l'indice de force pK est voisin de cette valeur qui convient. Dans le cas considéré, le pourpre de bromocrésol est l'indicateur voulu (pK = 6,3).

Après avoir abouti à cette conclusion, il est indispensable de la vérifier expérimentalement.

Prendre dans deux éprouvettes identiques 10 ml d'eau et 10 gouttes d'indicateur considéré. Ajouter dans l'une des éprouvettes une goutte de solution 0,05 N de HCl et dans l'autre, une goutte de solution

0,05 N de NaOH; mélanger. On obtient ainsi les deux colorations extrêmes de l'indicateur. Mesurer à l'aide d'une éprouvette semblable 10 ml de solution étudiée et 10 gouttes d'indicateur. Comparer la coloration obtenue ainsi à la coloration des solutions d'un acide et d'un alcali. Si la couleur obtenue est intermédiaire entre les teintes de l'acide et de l'alcali, l'indicateur est convenable. Au contraire, si la coloration est identique à la teinte de l'une quelconque des solutions contenant HCl ou NaOH, cela signifie que la coloration de l'indicateur universel a été évaluée incorrectement: on n'a pas pris l'indicateur convenable. Dans ce cas, prendre un autre indicateur qui est le plus proche de celui qui vient d'être essayé par sa valeur de pK et répéter l'expérience* avec ce nouvel indicateur.

Mode opératoire. Après avoir choisi un indicateur convenable, préparer l'échelle colorimétrique qui lui correspond. Pour cela, verser** dans 18 éprouvettes, tout à fait identiques, 10 ml d'eau et, après les avoir disposées sur deux rangs dans un support en bois, ajouter aux éprouvettes du premier rang une goutte de solution 0,05 N de HCl et à celles du deuxième rang une goutte de solution 0,05 N de NaOH. Ajouter les quantités suivantes de l'indicateur choisi aux solutions obtenues d'acide et d'alcali:

	Nombre de gouttes d'indicateur								
Eprouvettes contenant l'acide	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eprouvettes contenant l'alcali	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Pour ne pas confondre les éprouvettes, les munir d'inscriptions mentionnant le nombre de gouttes d'indicateur. Mélanger fortement le contenu de chaque éprouvette.

Après avoir préparé l'échelle, mesurer à l'aide d'une éprouvette semblable 10 ml de solution étudiée. Il faut y ajouter 10 gouttes d'indicateur et mélanger. Après avoir installé la solution colorée obtenue dans l'alvéole *2* du comparateur (voir fig. 71), placer dans l'alvéole *5* une éprouvette contenant de l'eau et dans les alvéoles *1* et *4* (ou *3* et *6*) la paire d'éprouvettes de l'échelle, la plus convenable du point de vue de la coloration. Ensuite, à partir du rapport du nombre de gouttes d'indicateur dans l'acide et dans l'alcali pour la paire considérée et à partir de la valeur du pK de l'indicateur, calculer le pH de la solution d'après la méthode envisagée p. 521.

Si la couleur de la solution étudiée est intermédiaire entre celles de deux paires voisines de solutions étalons de l'échelle, prendre la moyenne des valeurs du pH qui correspondent à ces paires.

* Par exemple, si la coloration de la solution étudiée se trouve être identique à celle de la solution de HCl, il faut prendre le rouge de méthyle (pK = 5,0) à la place du pourpre de bromocrésol.

** Le mieux est de se servir d'éprouvettes comportant un trait (tracé par exemple au crayon à verre) qui correspond à un volume de 10 ml.

On estime que la détermination n'est exacte qu'à condition que la solution étudiée ait une coloration identique à celle d'une des solutions moyennes et non pas à celle d'une des solutions extrêmes. Dans le cas contraire, il faut répéter la détermination avec un autre indicateur.

EXERCICES
(§§ 117-127)

1. En quoi consiste le principe de la colorimétrie ? Quel est le domaine le plus important de ses applications ?
2. Quelle particularité de la méthode colorimétrique d'analyse conditionne son application au cas où les dosages considérés pourraient être exécutés en recourant aux méthodes gravimétrique ou volumétrique ?
3. Quelles solutions désigne-t-on comme étalons en colorimétrie ?
4. Quels types de réaction sont utilisés en colorimétrie pour obtenir des solutions colorées ?
5. Donner la définition de la constante d'instabilité d'un complexe. En quoi réside l'importance, en colorimétrie, de la valeur de $K_{inst.}$ des complexes utilisés lors des dosages ?
6. Définir le principe de la méthode néphélométrique d'analyse.
7. Formuler la loi de Lambert-Beer. Dans quelles conditions peut-elle être appliquée ? Préciser par des exemples.
8. Dans quels cas le changement de pH de la solution se répercute-t-il sur la coloration de celle-ci ?
9. Dans quels cas la présence des ions étrangers dans la solution se répercute-t-elle sur la coloration de celle-ci? Citer des exemples.
10. Donner la définition de la dissimulation. Citer des exemples.
11. Indiquer d'autres méthodes chimiques permettant d'éliminer l'action des ions étrangers influant sur la coloration de la solution.
12. Par quels procédés sépare-t-on les ions gênants des ions à doser ? Pourquoi lors de la détermination des traces d'impuretés n'est-il pas possible habituellement de faire déposer le composé principal ?
13. Définir la précipitation opérée à l'aide d'un collecteur.
14. En quoi résident les avantages de la séparation des ions par la méthode d'extraction en la comparant à celle de la précipitation?
15. Formuler la loi de répartition pour les cas suivants: a) la masse moléculaire de la substance considérée est identique dans les deux solvants; b) dans l'un des solvants, la masse moléculaire est trois fois plus grande que dans l'autre.
16. Dans quels cas, parmi ceux que l'on a mentionnés dans la question précédente, est-il obligatoire que l'extraction soit absolument achevée au cours du dosage colorimétrique? Dans quel cas cette obligation n'existe-elle pas ?
17. Quelles sont les conditions à respecter en comparant les colorations suivant les procédés de la colorimétrie visuelle ?
18. Définir le principe de la méthode de comparaison de séries étalons.
19. Comment peut-on, en se servant d'un comparateur, éliminer l'influence qu'exerce la propre coloration de la solution sur le résultat du dosage ? Quels avantages présente l'application des photofiltres en utilisant le comparateur ?
20. Définir le principe de la méthode de dilution. Etablir la formule permettant de calculer les résultats des dosages réalisés suivant cette méthode.
21. Comment réalise-t-on les dosages colorimétriques opérés suivant la méthode de titrage colorimétrique ?
22. Définir le principe de la méthode de compensation. Dans quels cas est-il impossible d'appliquer cette méthode ?

23. Décrire la mécanique du colorimètre d'écoulement et de celui à immersion et la méthode à suivre pour les travaux exécutés au moyen de ceux-ci.

24. Définir le principe de la photocolorimétrie. Comment procéder aux dosages en utilisant le photocolorimètre à un bras optique ? A deux bras ?

25. Quelle est la valeur de la concentration en élément à doser d'une solution étudiée si pour égaliser les colorations, il a fallu diluer cette solution en faisant passer son volume de 20 à 24 ml? Tenir compte également de ce que la solution diluée étalon contient 0,005 g de l'élément considéré par litre.

Réponse: environ 0,006 g/l.

26. La concentration d'une des solutions comparées en se servant d'un colorimètre est de 0,02 mg/ml. La hauteur de la couche est de 10 mm. Pour quelle hauteur de la couche d'une autre solution de la même substance colorée, contenant 0,015 mg/ml de celle-ci, la coloration apparaîtra identique à celle de la première solution ?

Réponse: 13,3 mm.

27. Déterminer la teneur p. cent du fer dans une prise d'essai conformément aux données suivantes: 5,00 g de cette prise ont été dissous; la solution a été diluée jusqu'à un volume de 250 ml; ensuite 50,00 ml de solution, nouvellement établie, ont été dilués pour obtenir un volume de 1 litre. Cette solution diluée a fait l'objet d'une recherche colorimétrique pour déterminer la teneur en Fe^{+++} d'après la méthode de compensation. La solution étalon contenait 0,01 mg/ml de Fe^{+++}; en égalisant les colorations au moyen du colorimètre, à la hauteur de la couche de 30 mm de solution étalon correspondait la hauteur de la couche de solution à étudier atteignant 40 mm.

Réponse: 0,75 %.

28. Déterminer la teneur p. cent du manganèse dans l'acier conformément aux données suivantes: une prise d'essai d'acier de 0,2000 g a été dissoute, et la solution obtenue a été diluée jusqu'à un volume de 100 ml. Après quoi, 25,00 ml de solution, nouvellement établie, ont été dilués pour atteindre un volume de 250 ml. Ensuite, 25,00 ml de cette solution diluée sont traités à chaud par $(NH_4)_2S_2O_8$ en présence de $AgNO_3$ comme catalyseur; après avoir été dilués jusqu'à obtention d'un volume de 50,00 ml, ils font l'objet d'une recherche colorimétrique. Au cours de celle-ci, on a utilisé en qualité de solution étalon une solution contenant $KMnO_4$ en une quantité correspondant à la proportion de 0,001 mg/ml de manganèse. Durant cette analyse colorimétrique, la hauteur de la couche de solution étalon était de 25 mm et celle de la solution à étudier était de 20 mm.

Réponse: 1,25 %.

29. Pour déterminer quelle est la teneur en molybdène d'une prise d'essai d'acier de 2,00 g, on dissout celle-ci; après avoir traité convenablement la solution obtenue, le volume de cette dernière est porté à 500 ml. Une partie aliquote du liquide (25,00 ml) est transférée dans une cuve pour y réaliser l'analyse colorimétrique; on y ajoute des solutions de H_2SO_4, de NH_4CNS et de $SnCl_2$. La solution qui s'est colorée en rouge par suite de la formation du thiocyanate de molybdène-(V) $Mo(CNS)_5$ est diluée en l'amenant à un volume de 50 ml. Dans une deuxième cuve où l'on a introduit les mêmes réactifs, le volume est porté à 45 ml. On y ajoute 1,50 ml de solution étalon contenant 0,1 mg/ml de molybdène. On obtient par là une intensité de coloration identique à celle qui existe dans la première cuve (l'observation s'opérant en direction horizontale). Quel est le pourcentage de molybdène dans l'acier?

Réponse: 0,16 %.

30. Définir le principe du dosage potentiométrique du pH. Quelle est la précision de cette méthode?

31. Sur quoi se base la méthode colorimétrique de la détermination du pH? Quelle est la précision de cette méthode?

CHAPITRE X

MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES D'ANALYSE

§ 128. Caractéristiques générales de l'électrogravimétrie

Parmi les nombreuses méthodes électrochimiques d'analyse le présent ouvrage étudie particulièrement l'électrogravimétrie.

Ce domaine fait partie des méthodes physico-chimiques de l'analyse. En même temps, cette méthode constitue une des variétés de la gravimétrie. Elle est surtout caractérisée par le phénomène de dépôt de l'élément à doser par voie électrolytique sur une électrode préalablement pesée. L'électrogravimétrie est appliquée presque exclusivement au dosage des métaux. Ceux-ci se présentent habituellement dans les solutions en tant que cations. Au cours de l'électrolyse, ils se déplacent vers la cathode; ils y portent leurs charges et s'y déposent comme métaux à l'état libre. La quantité de métal dégagé est mesurée par l'accroissement de poids de la cathode.

Très peu de métaux se déposent sur l'anode au cours de l'électrolyse. Il y a, par exemple, parmi eux le manganèse et le plomb qui s'oxydent au cours de ce processus en MnO_2 et PbO_2.

Étant donné que les dépôts de métaux sur la cathode satisfont très bien aux exigences formulées en ce qui concerne le précipité déposé et le précipité pondéral, l'électrolyse permet de doser très exactement la teneur en certains métaux des solutions de leurs sels. En même temps, l'utilisation d'un appareillage bien adapté et de méthodes ayant fait leurs preuves permet de réaliser les dosages relativement rapides. Aussi, l'électrogravimétrie est-elle largement appliquée dans la pratique, surtout au cours des recherches sur les métaux non ferreux et les alliages. Il existe toutefois toute une série de métaux qui ne forment pas, pendant l'électrolyse, de dépôts suffisamment denses sur les électrodes*. D'autre part, lorsqu'il existe dans la solution non pas un mais plusieurs cations, il peut se produire parfois qu'ils se déchargent tous et se déposent simultanément sur la cathode. Parfois, au lieu de l'ion à doser, ce sont quelques ions étrangers qui viennent à se décharger (par exemple les ions H^+).

---

* La formation d'un dépôt métallique insuffisamment dense entraîne des pertes au cours de diverses opérations d'analyse (lavage, séchage et pesée de l'électrode), c'est pourquoi elle est inadmissible.

Pour tous ces motifs et à cause du prix élevé des électrodes en platine, l'application de l'électrolyse dans la pratique analytique se trouve fortement limitée. On a recours aux électrodes en platine parce que ce métal satisfait le mieux aux exigences formulées en ce qui concerne la matière dont sont faites les électrodes employées en gravimétrie.

Ces exigences sont les suivantes:

1) les électrodes ne doivent se dissoudre ni sous l'influence du courant ni par suite de l'interaction chimique avec les corps présents dans la solution, en particulier avec les acides;

2) le dépôt qui se forme durant l'électrolyse doit adhérer très solidement à l'électrode;

3) l'électrode ne doit pas se modifier lorsqu'elle est maintenue au contact de l'air sinon il serait impossible de déterminer exactement le poids du métal dégagé lors de l'électrolyse.

Vu le prix élevé du platine, il faut chercher à remplacer les électrodes en platine par des électrodes faites avec d'autres métaux ou des alliages moins coûteux. Néanmoins, l'anode est réalisée en platine; en effet, premièrement, au cours de l'électrolyse, les anodes faites avec d'autres métaux sont susceptibles de se dissoudre; deuxièmement, les dimensions de l'anode (et, par conséquent, son poids) peuvent être faibles. La cathode est parfois fabriquée en quelque autre matière moins coûteuse, par exemple en cuivre, etc. Il faut toutefois constater que jusqu'à présent on n'a pas réussi à trouver une matière à utiliser comme électrode qui par ses propriétés puisse valoir le platine. Ainsi, les électrodes en cuivre sont assez facilement oxydées par l'air, ce qui entraîne des variations de leur poids et réduit la précision du dosage.

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue qu'il est impossible de faire déposer certains métaux (le zinc) sur le platine; en effet, il se créera ainsi certaines combinaisons des métaux avec le platine. A la suite de ceci, l'électrode se trouvera fortement détériorée lors de l'enlèvement du dépôt. Pour pallier à cet inconvénient, il est nécessaire de revêtir l'électrode en platine d'une couche de métal qui n'attaque pas le platine, par exemple le cuivre; le dépôt du métal à doser (Zn) s'opérera sur la cathode recouverte de cuivre.

L'électrode sur laquelle se réalise le dépôt des métaux à doser doit avoir la plus grande superficie et le moindre poids possible, en outre, elle ne doit pas empêcher de mélanger le liquide. Ce sont les électrodes en toile de platine qui satisfont le mieux ces exigences et qui sont les plus employées pratiquement. Le plus souvent l'anode est constituée par un fil de platine, courbé en spirale. L'installation habituellement adoptée pour l'électrolyse est représentée sur la fig. 73.

§ 129. Phénomènes chimiques accompagnant l'électrolyse

Comme on le sait, près des électrodes surviennent les phénomènes d'oxydo-réduction concernant les ions des électrolytes considérés. C'est ainsi, par exemple, qu'au cours de l'électrolyse d'une solution de $CuCl_2$, la cathode qui reçoit les électrons provenant de la source de courant les transmet aux ions Cu^{++} qui, à ce moment, sont réduits en cuivre métallique se déposant sur la surface de la cathode. Simultanément, les ions Cl^-, en approchant de l'anode, lui cèdent leurs électrons excédentaires et s'oxydent en chlore élémentaire qui se dégage sous forme de gaz, après avoir saturé la solution.

Les phénomènes d'électrolyse d'une solution de $CuCl_2$ qui viennent d'être décrits peuvent être représentés schématiquement comme suit:

A la cathode (—)	A l'anode (+)
$Cu^{++} + 2e = \downarrow Cu$	$2Cl^- - 2e = \uparrow Cl_2$

Ainsi, *sur la cathode se produit la réduction des cations et sur l'anode l'oxydation des anions.*

Ce schéma de l'électrolyse, simplifié au maximum, peut devenir plus complexe lorsque les ions H^+ et OH^-, constamment présents dans les solutions aqueuses, se déchargent (c'est-à-dire se réduisent ou s'oxydent) plus aisément que les ions du sel soumis à l'électrolyse.

Par exemple, lors de l'électrolyse d'une solution de $CuSO_4$, on continue à observer comme auparavant un dégagement de cuivre métallique. En revanche, sur l'anode, ce ne sont pas les ions SO_4^{--} qui se déchargent, mais les ions OH^- de l'eau qui cèdent plus facilement leurs électrons.

Ici le schéma de l'électrolyse est le suivant:

A la cathode (—)	A l'anode (+)
$2Cu^{++} + 4e = \downarrow 2Cu$	$4H_2O \rightleftarrows 4H^+ + 4OH^-$
	$\underline{4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2}$
	$2H_2O - 4e = 4H^+ + \uparrow O_2$

Dans ce cas, c'est l'oxygène qui se dégage à l'anode et qui s'éloigne sous forme de gaz, tandis que dans la solution près de l'anode s'accumulent les ions H^+. Ces derniers ne peuvent être présents que simultanément avec une quantité équivalente d'anions quelconques. Les ions SO_4^{--} sont des anions de ce genre; ils se dirigent au cours de l'électrolyse vers l'anode; ils s'accumulent près de celle-ci à côté des

ions H^+. Par conséquent, à l'anode, en plus d'oxygène, il se forme de l'acide sulfurique (sous forme d'ions correspondants).

Tout à fait de la même façon, au cours de l'électrolyse d'une solution de $Cu(NO_3)_2$, par suite de l'oxydation qui s'opère plus facilement pour les ions OH^- que pour les ions NO_2^-, il se forme de l'oxygène et de l'acide nitrique à l'anode.

Si l'on soumet à l'électrolyse des solutions de Na_2SO_4, KNO_3, etc., alors à la cathode au lieu des cations Na^+, K^+, etc., se réduiront les ions H^+ de l'eau ayant (conformément à la valeur plus forte du potentiel d'oxydation) une tendance plus intensément exprimée à gagner des électrons que ce n'est le cas des ions K^+ ou Na^+. Par conséquent, les phénomènes qui se produisent au cours de l'électrolyse peuvent être représentés schématiquement:

A la cathode (—)	A l'anode (+)
$4H_2O = 4H^+ + 4OH^-$	$4H_2O = 4H^+ + 4OH^-$
$4H^+ + 4e = 2H_2$	$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$
$4H_2O + 4e = \uparrow 2H_2 + 4OH^-$	$2H_2O - 4e = \uparrow O_2 + 4H^+$

Dans ce cas-là, l'eau se décompose par électrolyse et il y a dégagement de H_2 et O_2 à l'état libre, tandis que les ions OH^- et H^+ s'accumulent aux électrodes (autrement dit, il y a formation de bases et d'acides à l'état libre)*.

Au cours de l'électrolyse il peut également se produire d'autres phénomènes d'oxydo-réduction. Par exemple, les ions Fe^{++} s'oxydent à l'anode en ions Fe^{+++}; les ions Pb^{++} et Mn^{++} font de même, et on obtient Pb^{++++} et Mn^{++++}. Or, ces derniers en présence de l'eau forment les oxydes suivants:

$$Pb^{++++} + 2H_2O = \downarrow PbO_2 + 4H^+$$

$$Mn^{++++} + 2H_2O = \downarrow MnO_2 + 4H^+$$

* Il y a lieu de faire remarquer qu'autrefois on estimait que la formation de H_2 et de O_2 pendant l'électrolyse était due à des « réactions secondaires » s'opérant entre les produits d'électrolyse et l'eau. On supposait que dans le cas de Na_2SO_4, il y avait comme corps de ce genre le sodium métallique et le groupe SO_4 ne disposant d'aucune charge. Ceux-ci ne pouvaient exister en présence de l'eau; au fur et à mesure qu'ils se formaient, ils participaient avec cette dernière aux réactions secondaires suivantes:

$$4Na + 4H_2O = 4NaOH + 2H_2 \uparrow; \quad 2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2 \uparrow$$

A l'heure actuelle, ce point de vue est abandonné comme n'ayant pas résisté aux vérifications expérimentales, il ne correspond également pas aux conceptions actuelles quant à la direction dans laquelle se déroulent les phénomènes d'oxydo-réduction (§§ 78 et 80).

C'est ainsi que le manganèse et le plomb se déposent sur l'anode sous forme de PbO_2 et de MnO_2.

Si l'anode n'est pas fabriquée en platine mais en quelque autre métal, elle peut aussi participer aux phénomènes d'oxydo-réduction qui ont lieu durant l'électrolyse. C'est ainsi que, par exemple, comme cela a été signalé plus haut, lors de l'électrolyse de la solution de $CuSO_4$ en utilisant une anode en platine, les ions OH^- de l'eau viendront s'oxyder sur cette électrode en O_2. Si on substitue à l'anode en platine une autre en cuivre, au cours de l'électrolyse ce ne sont plus les ions OH^- qui viendront s'oxyder sur elle, c'est la matière même de l'électrode (c'est-à-dire le cuivre métallique) qui subira l'oxydation. En effet, ce corps cède encore plus facilement des électrons que ne le font les ions OH^-. Par conséquent, l'anode se dissoudra avec formation des ions Cu^{++}; la réaction se déroulera conformément au schéma:

$$Cu - 2e = Cu^{++}$$

En même temps, une quantité équivalente de cuivre provenant de la solution viendra se déposer sur la cathode. En d'autres termes, il y aura en quelque sorte transfert du cuivre de l'anode à la cathode. Ce phénomène est utilisé pour l'affinage du cuivre, ainsi qu'en galvanoplastie.

Pendant l'électrolyse d'un halogénure, par exemple de NaCl en utilisant une anode en argent, en raison de la valeur inférieure du potentiel d'oxydation du couple Ag^+/Ag (+0,80 V) comparativement au couple $Cl_2/2Cl^-$ (+1,36 V), ce ne sont pas les ions Cl^- qui viendront s'oxyder sur l'anode mais bien l'argent métallique. Quant aux ions Ag^+ formés, ils se déposeront sur l'anode sous forme de AgCl. Ces phénomènes sont utilisés pour le dosage électrogravimétrique de Cl^-, Br^- et I^-.

§ 130. Lois de l'électrolyse

Entre les quantités des corps se dégageant aux électrodes et la quantité d'électricité qui est passée par le circuit, il existe une relation qu'expriment deux lois de Faraday:

1. *Les quantités de corps apparaissant aux électrodes sont directement proportionnelles à la quantité d'électricité qui traverse la solution.*

Lorsqu'à travers une solution de sulfate de cuivre passent 10, 100, etc. coulombs d'électricité, il se dégagera à la cathode respectivement 10, 100, etc. fois plus de cuivre et à l'anode plus d'oxygène que s'il ne passe que 1 coulomb.

2. *La même quantité d'électricité fait apparaître aux électrodes divers corps en quantités proportionnelles à leurs équivalents chimiques.*

Ainsi, par exemple, il a été expérimentalement établi que lorsque 96 500 coulombs d'électricité passaient à travers une solution de nitrate d'argent, il apparaissait à la cathode 1 équivalent-gramme (c'est-à-dire 107,87 g) d'argent. Conformément à la seconde loi de Faraday, la même quantité d'électricité fera apparaître au cours de l'électrolyse des solutions des autres électrolytes une quantité équivalente, c'est-à-dire 1 équivalent-gramme de n'importe quel autre élément, par exemple, 1,008 g de H_2; $\frac{63,54}{2}$ g de Cu; $\frac{65,37}{2}$ g de Zn; $\frac{208,98}{2}$ g de Bi; 35,453 g de Cl, etc.

La quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître 1 équivalent-gramme de n'importe quel corps près d'une électrode s'appelle faraday (ou nombre de Faraday), il est désigné par le symbole F.* Un faraday équivaut :

$$1F = 96\,500 \text{ coulombs}$$

Il est aisé d'expliquer les lois de Faraday au point de vue des conceptions modernes, quant à l'essence même du phénomène d'électrolyse. On sait que le courant électrique est transporté dans les solutions exclusivement par les ions qui au cours de l'électrolyse se déplacent vers les électrodes de charge opposée et se déchargent sur celles-ci. Il en résulte que plus d'électricité traverse la solution, plus grandes sont les quantités de corps correspondants, apparues aux électrodes (première loi de Faraday).

Les atomes-grammes de tous les éléments contiennent la même quantité d'atomes ($6,02 \cdot 10^{23}$). En même temps, chaque ion de Ag^{++}, en se déchargeant sur la cathode, reçoit un électron. Donc, pour qu'apparaisse un atome-gramme, c'est-à-dire 107,87 g d'argent à la cathode, il faut utiliser $6,02 \cdot 10^{23}$ électrons. Leur charge totale constitue précisément $1F = 96\,500$ coulombs.

Si la même quantité d'électricité passe à travers une solution de $CuSO_4$, chaque ion Cu^{++} recevant à la cathode non pas un mais deux électrons, il apparaîtra $\left(\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{2}\right)$ atomes de cuivre, c'est-à-dire $^1/_2$ atome-gramme $\left(\frac{63,54}{2}\text{ g}\right)$, soit deux fois moins que ce n'était le cas de Ag. Mais $^1/_2$ atome-gramme de cuivre et 1 atome-gramme d'argent constituent les équivalents-grammes de ces éléments. Ainsi, pour faire apparaître une quantité identique d'équivalents-grammes de substances diverses, il faut utiliser une quantité identique d'électricité (seconde loi de Faraday).

---

* Il ne faut pas confondre le faraday avec le farad qui est une unité de capacité d'un condensateur électrique.

En termes mathématiques, on peut représenter les deux lois de Faraday par la formule suivante:

$$q=\frac{E}{F}\cdot it \qquad (1)$$

dans laquelle q est la quantité de substance dégagée près de l'électrode;

$\frac{E}{F}$ (c'est-à-dire le quotient de l'équivalent-gramme par 96 500) constitue ce qu'on appelle *équivalent électrochimique* de la substance considérée, indiquant combien de grammes de cette dernière fait dégager sur l'électrode 1 coulomb d'électricité;

i est l'intensité du courant électrique en ampères;

t est le temps en secondes.

Etant donné que pour une intensité de 1 ampère d'un courant traversant la solution, il passe 1 coulomb par seconde, le produit it constitue la quantité totale de coulombs d'électricité ayant traversé la solution. Compte tenu de ce que 1 coulomb fait dégager $\frac{E}{F}$ g de la substance considérée, on peut déduire la formule (1) mentionnée ci-dessus.

En utilisant la formule (1), on peut résoudre divers problèmes liés à l'électrolyse. Il est possible, par exemple, de calculer la quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître une quantité donnée de la substance ou d'établir la durée de l'électrolyse opérée par un courant d'une intensité donnée, etc. Toutefois, il faut tenir compte de ce que de tels calculs ne fournissent habituellement que des résultats approximatifs.

En pratique, l'électrolyse exige une durée plus grande que celle qui est calculée d'après la formule (1). Ceci est dû à ce que parallèlement à la reaction principale, il se passe habituellement sur les électrodes divers phénomènes auxiliaires. C'est ainsi, par exemple, que lors de l'électrolyse d'une solution de $CuSO_4$ une partie du cuivre dégagé à la cathode peut s'oxyder aux dépens de l'oxygène dissous dans le liquide et passer de nouveau dans la solution sous forme d'ions Cu^{++}. Parfois (surtout à la fin de l'électrolyse), en même temps que les ions Cu^{++}, ce sont les ions H^{+} qui se déchargent partiellement. Tous ces phénomènes auxiliaires entraînent une consommation supplémentaire de courant. Aussi le coefficient d'efficacité du courant est-il presque toujours inférieur à 100 %, ce qui explique la divergence existant entre les données fournies par l'expérience et les calculs effectués suivant l'équation (1).

§ 131. Tension de décomposition

Lorsque le courant électrique passe dans la solution, des corps dus au phénomène d'électrolyse apparaissent aux électrodes. Ces corps dont la présence est simultanée avec celle des ions qui leur ont donné

naissance constituent des couples d'oxydo-réduction (§ 78). Ainsi, lors de l'électrolyse de la solution de $CuCl_2$, il s'établit à la cathode un couple Cu^{++}/Cu et à l'anode $Cl_2/2Cl^-$. De même, au cours de l'électrolyse de $CuSO_4$, il apparaît à la cathode un couple Cu^{++}/Cu et à l'anode $O_2 + 4H^+/2H_2O$; durant l'électrolyse de H_2SO_4 naissent les couples $2H^+/H_2$ (à la cathode) et $O_2 + 4H^+/2H_2O$ (à l'anode), etc.

Chaque couple possède un potentiel d'oxydation bien défini et constitue une demi-pile. Ces deux couples étant reliés par un conducteur, ils forment un élément galvanique doué de sa propre force électromotrice (f.é.m.). Le sens de cette force est opposé à celle d'origine extérieure que l'on utilise pour l'électrolyse. En effet, par exemple, dans le cas de l'électrolyse de la solution 1 *M* de $CuCl_2$, le potentiel du couple Cu^{++}/Cu, établi à la cathode, est égal à sa valeur normale, c'est-à-dire à +0,34 V (pour autant que la concentration en ions Cu^{++} est égale à 1 ion-g/l), tandis que le potentiel du couple $Cl_2/2Cl^-$ est égal à +1,36 V. On sait que le couple disposant d'un potentiel moindre (Cu^{++}/Cu) joue dans la pile le rôle négatif, c'est-à-dire qu'il cède des électrons passant par le circuit. Donc, durant l'activité de l'élément galvanique s'établissant par suite de l'électrolyse, le phénomène suivant se réalise à la cathode:

$$Cu - 2e = Cu^{++}$$

Ce phénomène de même que le sens du courant dans le circuit sont en opposition avec ceux qui naissent au cours de l'électrolyse sous l'influence de la f. é. m. extérieure (dans ce dernier cas les ions Cu^{++} sont réduits en cuivre métallique se déposant sur la cathode), dans le cas de la f.é.m. opposée il y a dissolution du cuivre s'oxydant en ions Cu^{++}. Pendant l'électrolyse les électrons se déplacent vers la cathode en venant de la pile; par contre, dans la situation étudiée, ils s'éloignent de la cathode en direction de la pile et, de là, passent vers l'anode. De même, des phénomènes de sens opposé à l'électrolyse (naissance d'électrons et réduction du chlore libre en ions Cl^-) se produisent à l'anode.

Ainsi, *à la suite de l'apparition aux électrodes des produits d'électrolyse, il se crée dans le système une f.é.m. opposée à la f.é.m. extérieure provenant de la source du courant*. Ce fait porte le nom de *polarisation électrochimique*; la f.é.m. opposée qui apparaît s'appelle *force électromotrice de polarisation*.

Il n'est pas difficile de s'assurer de son existence: il suffit au cours de l'électrolyse de mettre hors circuit la source du courant et de relier par un conducteur les électrodes aux bornes d'un galvanomètre. A ce moment, l'aiguille du galvanomètre dévie du côté opposé à celui vers lequel elle se déplaçait sous l'influence de la force contre-électromotrice durant l'électrolyse.

La polarisation électrochimique ne dépend pas de la densité de courant*; elle se produit lorsqu'aux électrodes apparaissent des produits d'électrolyse qui sont différents de la matière avec laquelle a été fabriquée l'électrode. On peut annuler la polarisation en ajoutant ce qu'on appelle *dépolarisants*, c'est-à-dire des substances qui s'incorporent ou éliminent les produits d'électrolyse. Par exemple, si l'oxygène ou le chlore se dégagent près de l'électrode, on utilisera comme dépolarisant le chlorhydrate d'hydroxylamine $NH_2OH \cdot HCl$ qui les réduit en anions correspondants.

De même, lorsqu'il se dégage de l'hydrogène à une des électrodes, on emploie en qualité de dépolarisants des oxydants, par exemple HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, etc.

La polarisation peut avoir pour cause non seulement l'apparition aux électrodes de nouveaux couples oxydo-réducteurs, mais aussi, comme dans l'exemple étudié ci-dessus, la modification des concentrations ioniques pendant l'électrolyse. Ainsi, durant l'électrolyse d'une solution de $CuSO_4$ si l'on utilise des électrodes en cuivre, il y aura à l'anode dissolution du cuivre et à la cathode dépôt de ce métal. Par conséquent, c'est le même couple Cu^{++}/Cu qui est présent aux deux électrodes.

Etant donné que le potentiel de ce couple dépend de la concentration en ions Cu^{++} conformément à l'équation de Nernst:

$$E = 0,34 + \frac{0,058}{2} \log [Cu^{++}]$$

et que, lors de l'électrolyse, cette concentration s'enrichit à l'anode et s'appauvrit à la cathode, la f.é.m. de polarisation apparaît également dans ce cas (*polarisation de concentration*).

D'après ce qui a été dit, il est clair que pour rendre l'électrolyse possible, il est indispensable d'appliquer aux électrodes une tension dépassant la f.é.m. de polarisation. L'expérience confirme totalement cette conclusion. Ainsi, si l'on soumet à l'électrolyse une solution de $CdSO_4$ acidulée avec de l'acide sulfurique, en utilisant des tensions inférieures à 2,03 V, l'électrolyse commencera dès le premier instant, mais immédiatement l'intensité du courant dans le circuit décroîtra de nouveau presque jusqu'à zéro; par la suite, l'apparition de produits d'électrolyse cessera. Au contraire, en présence de tensions supérieures à 2,03 V, l'électrolyse se poursuivra d'une façon continue; l'intensité du courant dans le circuit s'accroîtra rapidement en fonction d'augmentation de la tension dépassant la valeur indiquée, comme on le voit d'après la courbe représentée sur la fig. 72.

* On appelle densité de courant l'intensité du courant qui est répartie sur chaque unité de la surface de l'électrode (le nombre d'ampères pour 1 centimètre carre, A/cm^2).

La différence de potentiel minimum qu'il est nécessaire d'appliquer aux électrodes pour créer l'électrolyse continue d'un électrolyte donné s'appelle tension de décomposition (E_d).

Les valeurs des tensions de décomposition de divers électrolytes sont rassemblées dans le *Tableau 21*. Ces valeurs dépendent simultanément du cation et de l'anion faisant partie de l'électrolyte. Ainsi, par

Tableau 21

Tension de décomposition de quelques électrolytes pour des solutions 1 N

Electrolyte	Tension de décomposition (V)	Electrolyte	Tension de décomposition (V)	Electrolyte	Tension de décomposition (V)
$ZnSO_4$	2,35	$Pb(NO_3)_2$ . .	1,52	HCl	1,31
$ZnBr_2$	1,80	$AgNO_3$ . . .	0,70	HBr	0,94
$CdSO_4$	2,03	$CuSO_4$.	1,36	HI	0,52
$CdCl_2$	1,88	H_2SO_4	1,67	NaOH . . .	1,69
$Cd(NO_3)_2$ . . .	1,98	HNO_3 . . .	1,69	KOH . . .	1,67
$NiSO_4$ . . .	2,09	$HClO_4$.	1,65	NH_4OH . .	1,74
$NiCl_2$. . . .	1,85	H_3PO_4. . . .	1,70		

exemple, la tension de décomposition des sulfates de divers métaux a des valeurs différentes (influence de la nature du cation). De même, les tensions de décomposition des sulfates et des chlorures correspondant au même métal diffèrent (influence de la nature de l'anion).

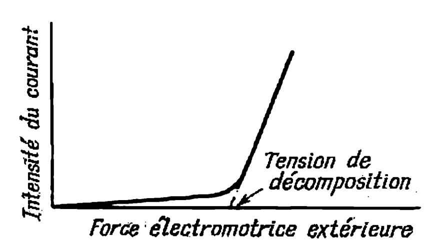


Fig. 72. Variation de l'intensité du courant en fonction de l'accroissement de tension lors de l'électrolyse

Font exception à ce fait des oxacides tels que H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, H_3PO_4, ainsi que les alcalis caustiques (KOH, NaOH) qui, bien que différents par leur composition, ont pratiquement une tension de décomposition atteignant la même valeur d'environ 1,7 V. Ceci provient de ce que lors de l'électrolyse des solutions de tous ces composés, ce sont

les mêmes ions qui se déchargent sur les électrodes, à savoir: les ions H^+ (à la cathode) et les ions OH^- (à l'anode)*.

Il a déjà été signalé plus haut que la tension de décomposition doit être égale à la f.é.m. de polarisation. Or, cette dernière équivaut à la différence des potentiels d'oxydation des deux couples d'oxydo-réduction apparaissant aux électrodes (§ 78). Ces potentiels sont calculés d'après l'équation de Nernst. Par exemple, au cours de l'électrolyse d'une solution 1 N de $CdSO_4$ acidulée jusqu'à obtenir le pH 0, c'est-à-dire jusqu'à ce que $[H^+]=1$, le potentiel du couple Cd^{++}/Cd est égal à son potentiel normal, soit $E_c = -0,40$ V. De même, le potentiel du couple $O_2 + 4H^+/2H_2O$ pour $(H^+) = 1$ est égal au potentiel normal de ce couple, soit $E_a = +1,23$ V. Aussi, devrait-on s'attendre à ce que la tension de décomposition de la solution 1 N de $CdSO_4$ doive être égale à la f.é.m. de l'élément formé par les couples envisagés, soit:

$$E_d = E_a - E_c = 1,23 - (-0,40) = 1,63 \text{ V}$$

La valeur obtenue pour E_d est pourtant moindre que celle que l'on a établie expérimentalement (2,03 V). La cause est que lors du calcul de E_d on n'a pas tenu compte de ce qu'on appelle *surtension* aux électrodes. Il se trouve que les demi-piles gazeuses qui se forment au cours de l'électrolyse, par exemple $2H^+/H_2$, $O_2 + 4H^+/2H_2O$, $Cl_2/2Cl^-$, etc., existent dans des conditions différentes de celles qui se créent lors de la détermination de leurs potentiels d'oxydation normaux. En effet, dans le dernier cas l'électrode est toujours une plaque en platine platiné (c'est-à-dire recouverte d'une couche de noir de platine), pendant l'électrolyse le dégagement du gaz se produit sur la surface d'une plaque (ou d'un fil) lisse (brillante) de platine.

L'expérience montre que cette modification des conditions dans lesquelles les ions H^+ se transforment en hydrogène élémentaire ou bien l'eau passe à l'état de l'oxygène élémentaire et des ions H^+, aboutit à un changement de potentiels des couples correspondants. Par exemple, tandis que le potentiel normal du couple $2H^+/H_2$ est égal (suivant l'échelle fixée pour l'hydrogène) à zéro, en présence de la même concentration en ions H^+ et d'une pression de l'hydrogène à l'état gazeux s'exerçant contre une électrode en platine lisse il atteint 0,07 V. De la même façon, le potentiel de ce couple variera aussi au cas où l'on utiliserait des électrodes fabriquées avec d'autres métaux (par exemple avec le cuivre, le plomb, le mercure, etc.).

* L'identité des valeurs des tensions de décomposition est précisément une preuve expérimentale de la justesse des conceptions selon lesquelles ce sont ici vraiment ces ions qui se déchargent et non pas les ions SO_4^{--}, NO_3^-, ClO_4^- ou Na^+ et K^+; en effet, dans le cas contraire, les valeurs des tensions de décomposition de tous les acides et alcalis mentionnés différeraient entre elles.

Une telle *modification du potentiel du couple considéré lors de la substitution à l'électrode platinée d'une autre électrode quelconque est appelée surtension de l'élément correspondant* (*hydrogène, oxygène, chlore, etc.*) *sur l'électrode envisagée.*

On trouvera ci-dessous les valeurs de la surtension de l'hydrogène sur des électrodes fabriquées en divers métaux à la teméprature ambiante et pour une densité de courant de 0,01 A/cm²:

Cathode . .	Pt (brillant)	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
Surtension (en V) . .	—0,07	—0,39	—0,56	—0,58	—0,75	—1,04	—1,08	—1,09

Comme on le voit d'après les données citées, la surtension de l'hydrogène peut atteindre sur certaines électrodes (surtout sur celles en mercure, plomb et étain) une valeur très élevée. Ainsi, sur une électrode en mercure, le potentiel normal du couple $2H^+/H_2$ a une valeur plus négative de 1,04 V que sur une électrode en platine platiné. La valeur de la surtension de l'hydrogène a une très grande importance en ce qui concerne l'analyse électrolytique; elle permet de faire apparaître à la cathode des métaux qui, à en juger par leurs potentiels d'oxydation, ne devraient pas se présenter.

En outre de la nature du métal et de l'état de sa surface, la surtension est fonction de la densité de courant et de la température. L'accroissement de cette dernière fait baisser la surtension. Au contraire, avec l'augmentation de la densité de courant, la surtension s'accroît aussi. Ainsi, pour une densité de courant de 0,1 A/cm², la surtension de l'hydrogène sur le cuivre s'élève à 0,85 V, tandis que pour une densité de 0,01 A/cm², elle s'élève à 0,58 V.

On observe aussi de la surtension dans le cas d'autres demi-piles gazeuses. Par exemple, la surtension de l'oxygène sur une anode en platine lisse en milieu acide s'élève à environ +0,4 V. En d'autres mots, le potentiel normal du couple $O_2 + 4H^+/2H_2O$ lorsqu'il est déterminé sur l'électrode indiquée est plus positif de 0,40 V que s'il vient à être défini sur une électrode en platine platiné, c'est-à-dire qu'il atteint $1,23 + 0,40 = 1,63$ V. En milieu alcalin, la surtension de l'oxygène est d'environ +1,4 V.

On constate également de la surtension lors du dégagement des métaux. Toutefois, en présence de faibles densités de courant elle est habituellement tellement restreinte qu'elle peut ne pas être prise en considération.

Une série de théories a été établie pour expliquer les phénomènes de surtension. Ainsi, par exemple, la surtension de l'hydrogène peut être attribuée au retardement des processus de passage des atomes d'hydrogène électriquement neutres, formés lors de la décharge des

ions H^+, en molécules H_2, à la suite de quoi les bulles de gaz s'arrachent à la surface de l'électrode. Conformément à une théorie plus récente, proposée par l'académicien A. Froumkine qui a étudié en détail les phénomènes de surtension, celle-ci s'explique par un retardement du processus de décharge des ions hydrogène*.

Si on prend en considération l'existence de la surtension, en calculant la tension du potentiel de décomposition, il faut tenir compte non seulement de la valeur des potentiels d'oxydation des couples qui se forment à l'anode (E_a) et à la cathode (E_c), mais aussi des surtensions correspondant aux électrodes indiquées (P_a et P_c). La formule permettant d'établir le potentiel de décomposition prend l'aspect suivant:

$$E_d = (E_a + P_a) - (E_c + P_c) \quad (1)$$

A titre d'exemple, calculons d'après cette formule la tension de décomposition d'une solution 1 M de H_2SO_4. Au cours de l'électrolyse de celle-ci, il se forme à la cathode un couple $2H^+/H_2$ et à l'anode un autre couple $O_2 + 4H^+/2H_2O$. Par conséquent, $E_a = 1{,}23$ V et $E_c = 0$. Si l'électrolyse s'opérait avec des électrodes en platine lisse, on aurait: $P_a = 0{,}40$ V et $P_c = -0{,}07$ V.

On en déduit:

$$E_d = (1{,}23 + 0{,}40) - (0 - 0{,}07) = 1{,}70 \text{ V}$$

Le résultat obtenu coïncide d'une façon suffisamment précise avec celui établi expérimentalement (1,67 V). En ce qui concerne le cas examiné plus haut de l'électrolyse d'une solution acide 1 M de $CdSO_4$, on obtient en parfait accord avec l'expérience:

$$E_d = (1{,}23 + 0{,}40) - (-0{,}40 + 0) = 2{,}03 \text{ V}$$

Si la concentration en électrolyte n'est pas égale à 1 M, on trouvera les valeurs de E_a et E_c pour la formule (1) d'après l'équation de Nernst. Il y a particulièrement un grand intérêt à pouvoir calculer la tension de décomposition qui correspond pratiquement au dégagement complet du métal considéré à la cathode. On sait qu'il est totalement recueilli lorsque la concentration de l'ion à doser baisse dans la solution jusqu'à atteindre la valeur de 10^{-6} ion-g/l. Pour le cas de l'électrolyse de $CdSO_4$, la concentration indiquée en ion Cd^{++} sera atteinte lorsque la valeur de E_c sera égale à $-0{,}40 + \frac{0{,}058}{2} \log 10^{-6} \approx -0{,}57$ V. D'autre part, le potentiel du couple $O_2 + 4H^+/2H_2O$ durant l'électrolyse varie d'une façon tellement insignifiante qu'on peut négliger cette modification.

---

* Voir pour plus de détails sur les théories de surtension les manuels de chimie physique.

Ceci est confirmé par le calcul suivant. Etant donné que la solubilité de l'oxygène est faible, la solution en est saturée à l'anode. Par conséquent, la concentration en O_2 est une valeur constante et en tant que telle elle ne participe pas à l'équation de Nernst. Il en est de même pour la valeur pratiquement constante de la concentration en H_2O. Ainsi, l'équation de Nernst pour le couple considéré prend la forme suivante:

$$E = 1{,}23 + \frac{0{,}058}{4} \log [H^+]^4$$

ou

$$E = 1{,}23 + 0{,}058 \log [H^+]$$

Si l'acidité initiale de la solution était de $[H^+] = 1$ et si la concentration du sel $CdSO_4$ soumis à l'électrolyse était de 0,1 *M*, en revanche lors de l'apparition à la cathode de 0,1 ion-g/l de Cd^{++}, il se formera à l'anode une quantité équivalente, c'est-à-dire 0,2 ion-g/l de H^+. Donc, la concentration en ions H^+ s'accroît de 1 à 1,2 ion-g/l. Compte tenu de cela, on obtient:

$$E_a = 1{,}23 + 0{,}058 \log 1{,}2 = 1{,}23 + 0{,}005 \approx 1{,}23 \text{ V}$$

Ainsi,

$$E_d'' = (1{,}23 + 0{,}40) - (-0{,}57 + 0) = 2{,}20 \text{ V}$$

Le résultat obtenu montre qu'un dépôt total de Cd^{++} sur la cathode ne peut être obtenu qu'à condition d'appliquer aux électrodes une différence de potentiel qui ne soit pas inférieure à 2,20 V. On peut calculer de la même façon la tension nécessaire également pour les autres cas.

§ 132. Séparation électrolytique des métaux

Pour que chaque métal apparaisse à la cathode, il faut appliquer une f.é.m. supérieure à la tension de décomposition du sel soumis à l'électrolyse. Pour cette raison, si la solution à analyser contient des sels de métaux divers et si leurs tensions de décomposition diffèrent avec suffisamment de force (de 0,2 V à 0,4 V et plus), il sera possible de faire déposer les métaux correspondants, issus de la solution, et de les doser quantitativement l'un après l'autre. Illustrons ce qui vient d'être dit par un exemple. Supposons qu'on a soumis à l'électrolyse un mélange de solutions de Ag_2SO_4 et de $CdSO_4$ dont la concentration de chacun est de 0,1 *M*. Cherchons la tension nécessaire pour faire apparaître totalement l'argent ($E_0 = 0{,}80$ V):

$$E_c = 0{,}80 + 0{,}058 \log 10^{-6} = 0{,}45 \text{ V}$$

$$E_d = (1{,}23 + 0{,}40) - (0{,}45 + 0) = 1{,}18 \text{ V}$$

Comparons cette tension à celle qui est indispensable pour que le cadmium commence à se déposer ($E_0 = -0{,}40$ V):

$$E_c = -0{,}40 + \frac{0{,}058}{2}\log 0{,}1 \approx -0{,}43 \text{ V}$$

$$E_d = (1{,}23 + 0{,}40) - (-0{,}43 + 0) = 2{,}06 \text{ V}$$

D'après les valeurs trouvées pour E_d on voit qu'en sélectionnant convenablement la tension, on peut faire sortir d'abord à la cathode l'argent et le doser (puis on fait sortir le cadmium). Pour faire déposer l'argent, la f.é.m. doit être comprise entre les limites 1,18 V et 2,06 V; quant à celle qui correspond au cadmium, elle doit dépasser 2,2 V. En pratique, l'argent dépose habituellement en présence de tensions ne dépassant pas de 1,35 V à 1,38 V et pour le cadmium, en présence de 2,6 V à 2,7 V. Si la solution étudiée, en plus des sels indiqués, contenait aussi du sulfate de cuivre ($E_d \approx 1{,}36$ V), on pourrait faire sortir de la solution d'abord l'argent, ensuite le cuivre, et enfin le cadmium.

D'après les exemples cités, on voit que les *métaux apparaissent, durant l'électrolyse, dans l'ordre décroissant des valeurs de leurs potentiels d'oxydation.* Il n'est pas difficile d'en connaître la raison. En effet, plus le potentiel inhérent à un métal est grand, et plus, comme on le sait, « noble » est le métal, c'est-à-dire qu'il s'oxyde plus difficilement qu'un métal dont le potentiel est inférieur. En revanche, les cations qu'il forme sont des oxydants plus puissants; aussi leur réduction, pendant l'électrolyse, s'opère-t-elle plus aisément en exigeant moins de tension et, par conséquent, moins de dépense d'énergie.

Pourtant, on sait que les potentiels d'oxydation des différents couples dépendent non seulement de la nature des métaux, mais aussi de la concentration en leurs ions dans la solution. Aussi, en faisant varier les concentrations par fixation des ions correspondants dans tels ou tels complexes, réussit-on parfois à modifier également l'ordre de leur apparition au cours de l'électrolyse. Par exemple, il a été signalé plus haut que le cuivre provenant d'un mélange de solutions de $CuSO_4$ et de $CdSO_4$ apparaît en premier lieu. Si l'on ajoute à la solution une quantité suffisante de KCN, on peut en présence d'une tension de $\sim$2,5 V faire sortir quantitativement le cadmium à la cathode, tandis que le cuivre demeurera entièrement dans la solution. Ceci est dû à la formation d'ions complexes par les cations des deux métaux: $[Cd(CN)_4]^{--}$ ($K_{inst.} = 7{,}7 \cdot 10^{-18}$) et $[Cu(CN)_4]^{---}$ ($K_{inst.} = 5{,}1 \cdot 10^{-31}$). Etant donné la valeur inférieure de $K_{inst.}$ appartenant au complexe du cuivre, la concentration en ions* Cu^+ dans la solution

* Sous l'action de KCN, les ions Cu^{++} commencent par se réduire en ions Cu^+ qui forment justement par la suite le complexe $[Cu(CN)_4]^{---}$.

baisse beaucoup plus fortement que ne le fait la concentration en ions Cd^{++}. Corrélativement, le potentiel d'oxydation du couple Cu^{+}/Cu devient inférieur à celui du couple Cd^{++}/Cd. Ainsi, dans ces conditions le cuivre se comporte comme un métal moins « noble »; il apparaît en présence d'une tension plus élevée que ce n'est le cas du cadmium.

L'exemple examiné fait apparaître clairement l'importance de la formation des complexes pour la séparation électrolytique des métaux.

§ 133. Influence du pH du milieu

Il faut également recourir à des considérations analogues à celles qu'on a examinées plus haut pour discuter le rôle du pH du milieu lors de l'électrolyse. On ne doit pas oublier que les solutions aqueuses des électrolytes, soumises à l'électrolyse, contiennent toujours des ions H^{+} qui peuvent se décharger sur la cathode au lieu des cations du métal à doser. Toutefois, ceci se produit seulement à condition qu'une tension supérieure à celle qui est indispensable pour faire apparaître l'hydrogène, soit nécessaire pour le dégagement du métal considéré. Par conséquent, si on connaît le potentiel d'oxydation du métal et celui de l'hydrogène en présence des concentrations données en leurs ions dans la solution et si on tient compte de la surtension de l'hydrogène sur le métal, il ne sera pas difficile de prévoir théoriquement ce qui apparaîtra à la cathode.

A titre d'exemple, répondons à la question suivante: peut-on réaliser l'électrolyse d'une solution 0,1 *M* de $CuSO_4$ pour pH = 0, c'est-à-dire pour $[H^{+}] = 1$ ion-g/l? Pour formuler une réponse, commençons avant tout à chercher le potentiel d'oxydation du couple Cu^{++}/Cu pour $Cu^{++} = 0,1$ ion-g/l. Il est égal à:

$$E = 0,34 + \frac{0,058}{2} \log 0,1 \approx 0,31 \text{ V}$$

Le potentiel d'oxydation du couple $2H^{+}/H_2$, en présence de $[H^{+}] = 1$, est égal à zéro.

Puisqu'au cours de l'électrolyse la cathode se couvrira d'une couche de cuivre, il faut tenir compte de la surtension de l'hydrogène sur le cuivre. Cette surtension est égale à —0,58 V (pour une densité de courant de 0,01 A/cm²). Ainsi, pour faire se dégager l'hydrogène, on doit avoir à la cathode un potentiel s'élevant à —0,58 V; pour faire apparaître le cuivre, il faudra +0,31 V. Par conséquent, le milieu acide ne gênera pas l'apparition de cuivre à la cathode. L'hydrogène ne pourra commencer à se dégager que lorsque la concentration en ions Cu^{++} baissera jusqu'à atteindre une valeur correspondant à un potentiel de —0,58 V. Il est facile de déterminer la valeur de cette concentra-

tion d'après l'équation:

$$-0,58=0,34+\frac{0,058}{2}\log[Cu^{++}]$$

d'où

$$\log[Cu^{++}]=-\frac{(0,34+0,58)\,2}{0,058}=-31,7$$

et

$$[Cu^{++}]=10^{-31,7}=2\cdot10^{-32}\ \text{ion-g/l}$$

Par conséquent, l'apparition d'hydrogène ne commencera que lorsque tous les ions Cu^{++} se seront déposés à fond.

Si au lieu d'une solution de $CuSO_4$, on considère une solution de $CdSO_4$, le potentiel d'oxydation normal du couple Cd^{++}/Cd étant négatif ($E_0 = -0,40$ V), il peut sembler à première vue que l'hydrogène doit se dégager au cours de l'électrolyse. Mais il est indispensable de tenir compte de la surtension de l'hydrogène sur le cadmium, qui s'élève à environ —0,7 V. Aussi, bien que le potentiel du cadmium soit négatif, son apparition est-elle néanmoins possible lorsqu'on traite des solutions acides; l'expérience le confirme.

Même le zinc ($E_0 = -0,76$ V) peut apparaître en opérant sur des solutions acides en raison de la surtension élevée de l'hydrogène sur ce métal (—0,75 V). Toutefois, en présence d'une concentration considérable en ions H^+, le dépôt du zinc ne sera pas total. Il deviendra plus complet si la concentration de l'acide décroît ou bien, ce qui vaut encore mieux, si un acide faible est substitué à l'acide fort. Par exemple, de bons résultats sont obtenus lors du dosage du zinc en présence d'un mélange tampon d'acétate $CH_3COOH + CH_3COONa$ qui crée dans la solution un pH $\approx$ 6, c'est-à-dire une concentration en ions H^+ de l'ordre de 10^{-6} ion-g/l. Dans ces conditions, le potentiel d'oxydation du couple $2H^+/H_2$ diminue jusqu'à obtenir:

$$E=0+0,058\log10^{-6}\approx-0,35\ \text{V}$$

Souvent, le zinc est également dosé dans une solution alcaline ou ammoniacale. La baisse de concentration en ions H^+ dans la solution due à la présence de l'alcali restreint fortement le potentiel d'oxydation du couple $2H^+/H_2$. Ainsi, en présence de pH 14, il est:

$$E=0+\frac{0,058}{1}\log10^{-14}=-0,81\ \text{V}$$

En outre, en milieu alcalin la surtension de l'hydrogène s'accroît également. Toutefois, le potentiel d'oxydation du couple Zn^{++}/Zn baisse simultanément, car dans les conditions données, la plupart des ions Zn^{++} se trouvent transformés en anions ZnO_2^{--} (en présence d'un excès d'un alcali fort) ou en cations $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ (en milieu ammoniacal).

Pour pouvoir tenir compte de toutes les influences contradictoires, il faut considérer une situation compliquée et connaître les constantes de désagrégation des complexes, ainsi que les valeurs de la surtension de l'hydrogène en présence des diverses valeurs de pH. Toutefois, il a été établi expérimentalement que le dosage électrolytique de nombreux métaux (zinc, nickel, etc.) à partir de solutions contenant des complexes ammoniacaux, cyaniques, oxaliques, etc., est parfaitement possible et donne habituellement de bons résultats. Il faut y recourir toujours quand on désire réaliser en milieu acide le dépôt électrolytique d'un métal dont l'hydroxyde est peu soluble. De plus de l'abaissement de la concentration en ions H^+ et de la diminution du potentiel du couple $2H^+/H_2$ liée à cet abaissement, il est également possible de prévenir le dégagement de l'hydrogène au cours de l'électrolyse en réalisant cette opération avec une cathode de mercure. La surtension de l'hydrogène sur le mercure est particulièrement élevée (environ—1 V). Aussi l'emploi d'une cathode de mercure permet-il de faire dégager quantitativement de nombreux métaux que l'on ne peut faire déposer sur le platine en raison du dégagement de l'hydrogène qui prend la place de ces métaux. Un autre avantage de la cathode de mercure consiste dans le fait que les métaux qui apparaissent forment des amalgames avec le mercure. Or, comme les amalgames constituent des solutions de ces métaux dans le mercure, ils passent beaucoup moins dans la solution (autrement dit, ils s'oxydent) que les métaux correspondant à l'état pur, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des métaux plus nobles. Par conséquent, on peut même faire apparaître à la cathode de mercure (en présence d'une faible concentration en ions H^+) des métaux alcalins. L'utilisation de la cathode de mercure a une grande importance pour pouvoir séparer Fe^{+++} et une série d'autres cations de Al^{+++}, de Ti^{++++}, etc.

§ 134. Importance de la densité de courant au cours de l'électrolyse. Electrolyse accélérée

Pendant l'électrolyse, il faut tenir compte non seulement de la tension mais aussi de l'intensité de courant dans le circuit. Conformément à la loi d'Ohm, l'intensité du courant électrique (I) est directement proportionnelle à la tension utilisée (E) et inversement proportionnelle à la résistance (R). Dans le cas des solutions d'électrolytes, il faut toutefois tenir compte de l'apparition de la f. é. m. de polarisation qui empêche le passage du courant; aussi lorsqu'on calcule l'intensité du courant électrique faut-il soustraire la f. é. m. de polarisation de la valeur de la tension utilisée.

Etant donné que la f. é. m. de polarisation au point de vue numérique est égale à la tension de décomposition E_d de l'électrolyte

considéré, la loi d'Ohm dans ce cas s'exprime par la formule:

$$I=\frac{E-E_d}{R} \quad (1)$$

Il faut remarquer que pour l'électrolyse ce n'est pas la valeur absolue de l'intensité de courant qui importe mais bien la *densité de courant*. Celle-ci équivaut au rapport de l'intensité de courant (en ampères) à la superficie de l'électrode (en cm^2). Si, par exemple, l'intensité de courant est de 1,0 A, tandis que la superficie de la cathode est de 100 cm^2, il se trouve que la densité de courant à la cathode s'élève à 1,0 : 100 ⇒ 0,01 A/cm^2.

Comme on le voit d'après ce qui a été dit, pour définir la densité de courant, il faut connaître la valeur de la superficie de l'électrode. Si cette dernière a la forme d'une plaque rectangulaire ou d'un cylindre massif, sa superficie sera évidemment égale à deux fois la surface du rectangle ou deux fois la surface latérale du cylindre. La superficie des électrodes en toile de platine peut être calculée avec une précision suffisante aux fins pratiques en considérant les électrodes comme massives.

Les électrodes en toile de platine (généralement appliquées) ont une toile longue de 10 cm et large de 5 cm. On peut considérer que la superficie d'une pareille électrode est de 100 cm^2.

La superficie des électrodes en toile de platine peut être calculée conformément à la formule suivante:

$$S=2\pi\, dlb\sqrt{n}$$

où d — grosseur du fil;
l — longueur de la toile;
b — largeur de la toile;
n — nombre de croisements dans la toile par cm^2.

Plus la densité de courant est grande, plus il se dépose, durant l'unité de temps, du métal à doser à la superficie de l'électrode, et plus rapidement s'achève l'électrolyse.

Il faut toutefois tenir compte de ce qu'en présence de densité de courant trop élevée, le dépôt obtenu est friable (spongieux) et adhère mal à l'électrode; il est facile d'en perdre une partie. En outre, de tels dépôts ayant une superficie énorme s'oxydent plus facilement au contact de l'oxygène de l'air, ce qui est à son tour une source d'erreurs commises au cours de l'analyse.

La structure spongieuse des dépôts métalliques s'explique par le fait qu'en présence d'une plus grande densité du courant électrique, durant l'unité de temps il se décharge à la cathode plus d'ions métalliques qu'il n'en arrive vers ce pôle, venant de la solution. Aussi, celle-ci s'appauvrit-elle dans la région de la cathode en ions à doser au point

qu'à la place de ceux-ci ce sont les ions H^+ qui commencent à se décharger*. L'hydrogène à l'état gazeux, dégagé à ce moment, couvre de bulles la surface de la cathode, qui, pendant que le métal continue à se déposer, rendent friable la couche de celui-ci. Ainsi, le métal se trouve transpercé par une énorme quantité de petits pores, et son contact avec l'électrode manque de solidité.

Lorsque les densités de courant sont moindres, la déperdition des ions à doser dans la région de la cathode parvient à être compensée aux dépens de leur diffusion en provenance d'autres parties de la solution. En conséquence, le potentiel (qui s'est formé à la cathode) du couple d'oxydo-réduction, par exemple Cu^{++}/Cu, est tout le temps maintenu à la valeur nécessaire jusqu'à ce que tous les ions Cu^{++} soient déposés à fond. Par là même, la «mise en liberté» de l'hydrogène est empêchée; il se forme à la cathode une couche dense brillante de cuivre, ayant une faible superficie, qui adhère très fortement à la cathode. Aussi, les erreurs dues à la perte d'une partie du dépôt et à l'oxydation de celui-ci sont-elles rendues impossibles, et le dosage fournit un résultat précis.

Ainsi, en raison de l'évolution progressive de la diffusion des ions, pour obtenir de bons dépôts, on est obligé d'effectuer l'électrolyse avec de faibles densités de courant, ce qui ralentit considérablement cette opération. Le problème posé de cette façon fut résolu fort heureusement dès 1886 par N. Kloboukov qui recourut à l'agitation de la solution soumise à l'électrolyse. Ce procédé permet d'opérer en employant des densités de courant beaucoup plus considérables; le processus fut par là fortement accéléré.

L'agitation de la solution peut être réalisée de diverses façons. Par exemple, on peut faire passer à travers la solution, par l'intermédiaire d'un mince tube en verre, un jet de quelque gaz inerte. Une certaine agitation peut également être obtenue en chauffant la solution en des points divers; ceci se réalise en déplaçant la flamme d'un brûleur depuis le centre du fond du gobelet vers son bord; ainsi se trouvent créés dans le liquide des courants de convection. La vitesse de la diffusion s'accroît également très fortement avec l'élévation de température de la solution; en outre, par suite de la diminution de la viscosité du liquide, accompagnant l'échauffement, la résistance que ce liquide oppose au mouvement des ions traversant la solution baisse; ceci améliore les conditions de l'électrolyse. Une agitation plus efficace est obtenue grâce à l'utilisation d'agitateurs automatiques de types divers mus par des moteurs électriques. Souvent, une des électrodes joue

* C'est ainsi qu'il a été montré ci-dessus (p. 541) que si la concentration en ions Cu^{++} diminue à la cathode jusqu'à atteindre la valeur $2 \cdot 10^{-32}$ ion-g/l, le potentiel du couple Cu^{++}/Cu deviendra égal au potentiel (—0,58 V) pour lequel sur l'électrode couverte d'une eouche de cuivre se déchargent les ions H^+; il se forme alors de l'hydrogène à l'état gazeux.

le rôle d'agitateur. Ainsi, Kloboukov employait durant l'électrolyse une anode rotative qui avait la forme d'un disque ondulé.

Au lieu de ce dispositif, on emploie souvent une cathode rotative qui a généralement la forme d'un cylindre en toile de platine, tendue sur une carcasse en gros fil de platine. L'électrolyse s'effectue dans un gobelet; l'anode est constituée par un cylindre en platine du même genre, mais dont le diamètre est plus grand et qui se présente comme concentrique par rapport à la cathode.

Parfois, on a recours à l'agitation électromagnétique de la solution. Pour cela, on dispose le gobelet contenant la solution soumise à l'électrolyse à l'intérieur d'une bobine parcourue par un courant continu. Dans cet espace se crée un fort champ magnétique qui entraîne l'électrolyte en un mouvement rotatif assez rapide. On utilise aussi des agitateurs électromagnétiques plongés directement dans la solution à étudier.

Les données du *Tableau 22* montrent combien l'électrolyse est accélérée par l'agitation automatique de la solution.

Tableau 22

Accélération des dosages électrogravimétriques obtenue grâce à l'agitation de la solution

Métal à doser	Milieu	Electrode immobile		Electrode animée d'un mouvement intense	
		Quantité de métal déposé (g)	Temps minimum nécessaire pour le dépôt (h)	Quantité de métal déposé (g)	Temps minimum nécessaire pour le dépôt (mn)
Cu	Acide	0,25	$1^1/_3$	0,3	10
Ni	Ammoniacal	0,25	$^3/_4$	0,2	20
Zn	Alcalin (NaOH)	0,25	3	0,4	15

En décrivant la formation des dépôts métalliques conformes aux exigences propres aux dosages électrogravimétriques, il y a lieu de signaler l'importance de l'application au cours de l'électrolyse des composés complexes des métaux. L'expérience montre qu'en traitant par voie électrolytique ces composés, on réussit habituellement à obtenir à la cathode un dépôt de métal régulier et plus dense que ce n'est le cas de l'électrolyse des sels simples.

En voici la raison. Le courant électrique parcourt toujours le chemin le plus court, c'est-à-dire où la résistance est la moindre. Quand on soumet à l'électrolyse la solution d'un sel simple, dans laquelle la concen-

tration en ions métalliques est grande et est bien soutenue par la diffusion et le transfert des ions sous l'influence de la tension appliquée (en présence de densités de courant qui ne sont pas trop élevées), on observe souvent le phénomène suivant: les premiers cristaux du métal, après s'être déposés à la surface de la cathode, forment sur celle-ci des éminences; c'est sur ces éminences qu'ultérieurement se déposent de nouvelles quantités du métal dégagé. En effet, à ces endroits, la distance par rapport à l'anode (et, par conséquent, aussi la résistance) est la moindre. En conséquence, il se forme de longues excroissances de cristaux s'étirant en direction de l'anode. Ces excroissances n'adhèrent pas fortement à la cathode et s'en séparent facilement en s'effritant.

La situation est autre au cours de l'électrolyse des sels complexes dans lesquels la concentration en ions métalliques est incomparablement inférieure. Leur déperdition est habituellement compensée seulement par la diffusion et non par le transfert opéré sous l'influence du courant. En effet, la masse principale du métal à doser fait partie dans la plupart des cas de la somme des anions complexes qui se déplacent au cours de l'électrolyse vers l'anode. A la suite de ceci, près des points de la surface de la cathode où s'opère l'apparition des cristaux du métal, la solution s'appauvrit très vite en cations. Pour cette raison, ceux-ci commencent également à se décharger sur les autres points de la surface de la cathode où leur concentration est plus élevée. Ainsi, la précipitation s'effectue plus régulièrement sur toute la cathode, et le dépôt qui se forme est plus régulier et plus dense. Aussi, en plus des causes indiquées plus haut (p. 540), les composés complexes des métaux sont-ils très souvent utilisés dans l'analyse électrogravimétrique.

§ 135. Dosage du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre

Le cuivre peut être dosé électrolytiquement aussi bien dans une solution acide que dans une solution ammoniacale. On obtient des résultats particulièrement précis par la précipitation du cuivre dans une solution d'acide nitrique; HNO_3 empêche l'hydrogène de se dégager à la cathode en agissant comme un dépolarisant (p. 534). En sa présence, à la cathode s'opère une réduction des ions NO_3^- en NH_4^+. La réaction qui se déroule d'après le schéma:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$$

exige une tension moindre que celle qui est nécessaire pour la réaction de réduction des ions H^+ en H_2.

Toutefois, l'électrolyse dure dans ce cas très longtemps (6 à 8 heures). Aussi, lorsqu'une très grande précision n'est pas indispensable,

préfère-t-on opérer avec une solution d'acide sulfurique en y ajoutant en qualité de dépolarisant une certaine quantité de HNO_3. L'acide nitrique ne doit pas contenir en tant qu'addition d'acide nitreux qui ralentit le dégagement du cuivre et qui peut provoquer la formation d'un dépôt de CuO. L'acide nitreux peut être éliminé en faisant préalablement bouillir l'acide nitrique ou en ajoutant à celui-ci une faible quantité d'urée $CO(NH_2)_2$ réduisant l'acide nitreux en azote.

Un rôle très important est joué par l'acidité de la solution en ce qui concerne la précipitation du cuivre. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration de H_2SO_4 environ 0,2 N. En présence d'une acidité inférieure, le précipité sera foncé par suite d'une oxydation partielle du cuivre par l'oxygène se formant à l'anode; le résultat du dosage péchera par excès. Au contraire, en présence d'une acidité trop élevée, la précipitation du cuivre se ralentira.

Pour accélérer l'électrolyse, on l'effectue en chauffant jusqu'à 50 ou 70°.

Avant de procéder au dosage, il est nécessaire de préparer l'appareil électrolytique.

Préparation de l'appareil électrolytique. L'installation nécessaire pour réaliser l'électrolyse est représentée sur la fig. 73. On voit sur celle-ci que la cathode est constituée par une toile en platine (*1*), tendue sur une carcasse en gros fil de platine, et que l'anode a la forme d'une spirale en platine (*2*).

En montant l'appareil, il y a lieu de toujours avoir présent à l'esprit qu'*il faut manipuler les électrodes avec soin et prudence.* En aucun cas, il n'est permis de toucher les parties actives des électrodes avec les mains. En effet, de ce fait les électrodes seraient polluées de matières grasses et le cuivre ne se déposerait pas sur les endroits couverts de ces matières. En conséquence, la densité de courant sur les autres secteurs de la superficie pourrait s'accroître au-delà de la valeur admise. Il faut tenir les électrodes uniquement par les extrémités supérieures des tiges. En outre, en fixant celles-ci dans les bornes, il ne faut pas serrer trop fortement les vis.

Avant de passer au montage de l'appareil, il faut soigneusement nettoyer les électrodes. A cette fin, on les plonge pour un certain temps dans de l'acide nitrique chaud et dilué (1 : 1) pour dissoudre le métal qui pourrait rester partiellement sur les électrodes après le dosage précédent; ainsi on éloigne également toute autre impureté. A la fin de cette opération, les électrodes sont retirées de la solution de HNO_3; après avoir fait s'écouler la dernière goutte, laver soigneusement les électrodes d'abord à l'eau du robinet, ensuite à l'eau distillée. Il ne faut pas jeter la solution de HNO_3, car on peut s'en servir à plusieurs reprises.

L'anode est ainsi tout à fait prête. En ce qui concerne la cathode, il faut la sécher méticuleusement avant de la peser. Pour hâter le

séchage, la cathode sera immergée dans de l'alcool éthylique; ensuite pour éloigner l'alcool, elle sera introduite dans de l'éther éthylique (*celui-ci est très inflammable; on ne doit pas avoir de brûleurs allumés dans le voisinage!*). L'éther éthylique est un liquide extrêmement volatil (température d'ébullition 35°), pour cette raison, pour s'en débarrasser, il suffit de le maintenir pendant quelques minutes

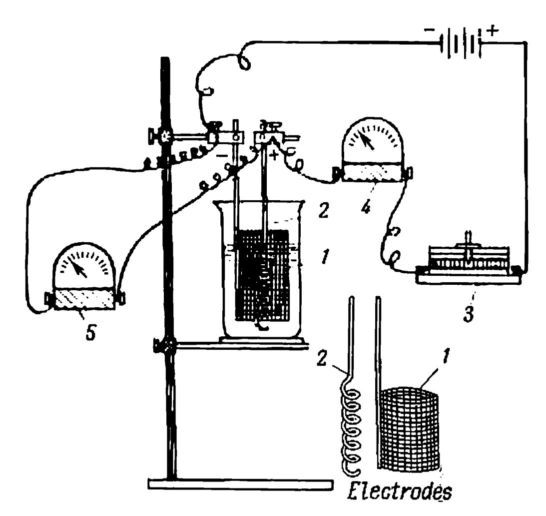


Fig. 73. Installation pour analyse électrogravimétrique et ses différentes parties:
1 — toile en platine (cathode); *2* — spirale en platine (anode); *3* — rhéostat; *4* — ampèremètre; *5* — voltmètre

assez haut au-dessus d'un réchaud électrique ou au-dessus d'une toile d'amiante* chauffée. Ensuite, on transporte la cathode dans la chambre de pesées, et après l'avoir laissé séjourner durant deux ou trois minutes près de la balance, on pèse avec précision.

La source de courant la plus commode est un accumulateur au plomb qui fournit une tension d'environ 2 V. On se sert également d'autres sources, par exemple d'accumulateurs alcalins ou d'un courant continu du réseau; mais alors la tension voulue, d'environ 2 V, s'établit au voltmètre (*5*) au moyen du rhéostat (*3*) inséré dans le circuit (fig. 73). On peut également utiliser le courant alternatif;

* Après avoir lavé soigneusement la cathode à l'eau distillée, on peut la laver méticuleusement de nouveau seulement à l'alcool; mais dans ce cas pour le séchage, il sera nécessaire de chauffer quelque peu plus longuement. Il vaut mieux opérer ainsi dans une étuve. Après usage, l'alcool et l'éther doivent être transvasés dans des flacons bouchés hermétiquement, on peut faire resservir ces substances plusieurs fois.

mais dans ce cas, on applique des redresseurs de courant (par exemple, au sélénium). Lorsqu'il s'agit d'une superficie habituelle de la cathode (environ 100 cm^2) et des quantités de réactifs ci-dessous indiquées, en présence d'une tension d'environ 2,0 V, il s'établit la densité de courant qui est nécessaire pour que le processus se déroule normalement.

Mode opératoire. Après avoir préparé les électrodes et réglé la tension fournie par la source de courant, comme cela a été décrit ci-dessus, verser dans un bécher bien lavé de capacité d'environ 150 ml une solution de $CuSO_4$ ne contenant pas plus de 0,1 g de cuivre. Y ajouter 7 à 8 ml de solution 2 N de HNO_3 et 3 ml de solution diluée de H_2SO_4 (1 : 4). Le bécher renfermant la solution est posé sur l'anneau du support.

Faire descendre dans le bécher l'électrode en toile de platine, pesée au préalable; fixer cette électrode par l'intermédiaire d'une des bornes du support de façon qu'il n'y ait pas de contact ni avec le fond ni avec les parois du bécher, en maintenant partout une distance égale de celles-ci. La spirale en platine (l'anode) doit être fixée dans l'autre borne de manière à être au centre de la cathode en toile de platine. Ce détail a son importance, autrement le cuivre se déposerait de préférence aux points de la superficie de la cathode qui sont les plus rapprochés de l'anode. En pareil cas, la densité de courant serait considérablement plus élevée dans ces points; à la suite de quoi, il peut se former un dépôt spongieux de cuivre, qui s'effrite facilement. Le bout de la spirale doit un peu dépasser le bord de la toile et demeurer à quelques millimètres du fond du bécher.

Après avoir fixé les électrodes, diluer la solution à étudier avec une quantité d'eau distillée suffisante pour que le niveau du liquide dans le bécher reste éloigné d'environ 1 cm du bord supérieur de la toile.

Le bécher doit être recouvert par les deux moitiés d'un verre de montre scié en deux. Réunir ensuite au moyen de conducteurs la cathode en toile de platine avec le pôle négatif de la source de courant, tandis que la spirale (anode) sera raccordée avec le pôle positif de celui-ci. Vérifier la tension une fois de plus et la régler définitivement au moyen du rhéostat. Les extrémités des conducteurs réunissant les électrodes à la source de courant doivent être soigneusement dénudées et fixées de façon à assurer un bon contact.

Pour accélérer l'électrolyse, chauffer doucement (jusqu'à 50 ou 70°) la solution à analyser au moyen d'une faible flamme d'un microbrûleur à gaz spécial ou d'une lampe à alcool. Il est plus avantageux de faire agir la flamme non pas sur le milieu du fond du bécher, mais plus près d'une des parois de celui-ci, ceci contribue à une meilleure agitation du liquide en raison de la convection qui s'opère (p. 545).

Prolonger l'électrolyse jusqu'à décoloration complète de la solution (durée nécessaire: habituellement environ 1 heure); ensuite vérifier si la précipitation du cuivre est complète. A cette fin, ajouter dans le bécher suffisamment d'eau distillée (après avoir rincé les deux parties du verre de montre au moyen de ce liquide) pour que le niveau s'élève de 2 à 3 mm. Continuer encore l'électrolyse durant environ dix minutes. Si à ce moment, sur la partie de l'électrode qui vient d'être immergée à nouveau il n'apparaît pas une pellicule dorée de cuivre, mettre une goutte de solution à analyser sur la plaquette à touche (ou sur un verre de montre); puis y ajouter deux à trois gouttes de solution d'acétate de sodium; faire agir une goutte de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$. S'il n'apparaît pas un trouble brun rougeâtre, décelant $Cu_2[Fe(CN)_6]$, on peut estimer que la précipitation du cuivre est achevée. Dans le cas contraire, si une pellicule de cuivre s'est formée sur la partie de la cathode signalée plus haut, il faut encore ajouter de l'eau et prolonger l'électrolyse aussi longtemps que le test décelant l'achèvement de la précipitation du cuivre donne un résultat négatif; après quoi effectuer la réaction, ci-dessus décrite, sur l'ion Cu^{++} avec $K_4[Fe(CN)_6]$ en présence* de CH_3COONa.

Après avoir obtenu que la précipitation du cuivre soit terminée, éteindre le brûleur et commencer à laver à fond les électrodes. A ce moment, *il ne faut pas mettre hors circuit la source de courant*; autrement, le cuivre apparu à la cathode commencera immédiatement à se dissoudre à nouveau dans le mélange chaud des acides contenant HNO_3.

On peut laver les électrodes par divers moyens:

1. Après avoir remonté la tige horizontale du support, qui porte les bornes avec les électrodes** qui y sont fixées, on éloigne du support le bécher contenant la solution. On le remplace rapidement par un autre que l'on remplit d'eau distillée. Ce deuxième bécher est relevé de façon que toute la toile soit entièrement immergée dans le liquide. Une minute plus tard, on enlève le bécher et on y substitue un autre avec une quantité nouvelle d'eau distillée. On renouvelle 4 fois ce changement d'eau jusqu'à ce que le dégagement de bulles d'oxygène cesse à l'anode. Lorsqu'on remplace les béchers, il faut veiller à ce que les électrodes ne demeurent pas plus que quelques secondes à l'air libre.

2. On peut aussi, après avoir sorti les électrodes, comme cela a été décrit ci-dessus, placer rapidement sous elles un bécher vide; ensuite, immédiatement, les laver à fond sous un jet d'eau lancé d'une pissette.

---

* L'addition de CH_3COONa est nécessaire pour substituer aux acides forts présents dans la solution l'acide acétique faible.

** Si la construction du support le permet, on abaisse suffisamment le bécher renfermant la solution pour pouvoir y substituer un autre.

3. Enfin, on peut prudemment, en s'efforçant de ne pas toucher la cathode, enfoncer presque jusqu'au fond du bécher contenant la solution un siphon rempli d'eau; par son intermédiaire, on transvase la solution dans un bécher ou dans un bocal réservés dans ce but. Au fur et à mesure que la solution s'écoule, on ajoute de l'eau distillée de façon que les électrodes soient toujours plongées dans le liquide jusque par-dessus le bord de la toile en platine. Ajouter de l'eau, jusqu'à ce que l'oxygène cesse complètement de se dégager à l'anode.

C'est seulement lorsque le lavage sera achevé qu'il faudra couper le courant et retirer les électrodes des bornes. Après avoir placé la cathode sur une feuille de papier-filtre, laisser s'égoutter l'eau. Ensuite, laver à fond la cathode avec de l'alcool et de l'éther; après quoi, sécher et peser celle-ci. Toutes ces opérations doivent être exécutées de la façon qui a été décrite pour la préparation de la cathode au dosage (voir ci-dessus). La différence entre les poids de la cathode, obtenus avant et après l'électrolyse, équivaut au poids du cuivre déposé. Lorsque le dosage a été correctement exécuté, le dépôt de cuivre sur la cathode doit être dense, de couleur dorée, sans taches sombres témoignant d'une oxydation partielle du cuivre avec formation de CuO. S'il se trouve que le dépôt est spongieux ou foncé, il faut considérer que le dosage n'est pas réussi et qu'il faut le recommencer.

Après achèvement du dosage, nettoyer les électrodes en les conservant jusqu'à dissolution complète du cuivre dans une solution de NHO_3 chauffée et diluée (1 : 1). Ensuite, les laver bien d'abord à l'eau du robinet et ensuite à l'eau distillée.

§ 136. Séparation et dosage du cuivre et du nickel dans une solution

La séparation et les dosages successifs du cuivre et du nickel dans une solution sont basés sur la différence des tensions de décomposition de leurs sels, de même que sur le réglage convenable du pH de la solution. Ainsi, le cuivre dont le potentiel d'oxydation est +0,34 V se réduit à la cathode beaucoup plus aisément que le nickel dont le potentiel d'oxydation est négatif (E_0 = — 0,25 V). C'est précisément en présence d'une tension d'environ 2 V que le cuivre se dépose entièrement sur la cathode même à partir de solutions d'acide sulfurique; en revanche, le nickel ne se dépose pas dans ces conditions. Pour sortir complètement le nickel qui subsiste encore dans la solution après que le cuivre en a été retiré, il faut non seulement élever la tension jusqu'à 3 ou 4 V, mais encore abaisser fortement la concentration en ions H^+ dans la solution en créant un milieu ammoniacal. En même temps, les ions Ni^{++} se transforment en cations complexes $[Ni(NH_3)_4]^{++}$ qui demeurent dans la solution, tandis que les ions Fe^{+++} et quelques autres cations qui ne peuvent

former des complexes ammoniacaux (s'ils sont présents dans la solution) se déposent sous la forme d'hydroxydes correspondants et peuvent être séparés par filtration.

Si, au lieu de cela, on opère l'électrolyse du sel de nickel même dans un milieu très faiblement acide, en raison de la valeur négative du potentiel d'oxydation normal du couple Ni^{++}/Ni et de la surtension faible de l'hydrogène sur le nickel, on n'atteint pas la précipitation totale de ce dernier. En effet, bien longtemps avant la fin de la précipitation, les ions H^+ commencent à se décharger à la cathode au lieu des ions Ni^{++}. Au contraire, au cours de l'électrolyse en milieu ammoniacal, le potentiel d'oxydation du couple $2H^+/H_2$ décroît jusqu'à devenir à peu près —0,7 V. Il devient inférieur au potentiel du couple Ni^{++}/Ni, bien que la concentration en ions Ni^{++} dans la solution diminue par suite du fait que ces ions sont liés en un complexe $[Ni(NH_3)_4]^{++}$.

La précipitation en milieu ammoniacal est avantageuse également pour la raison que la masse principale du nickel dans ce cas-là se présente dans la solution sous forme d'ions complexes, c'est pourquoi ce métal se dépose aussi sur la cathode en une couche plus dense et plus régulière (p. 546).

Mode opératoire. Après avoir versé une solution qui ne contient pas plus de 0,1 g de cuivre et de 0,1 g de nickel dans un bécher de capacité de 150 ml, doser la teneur de cette solution en cuivre (§ 135). Le reste de la solution, qui subsiste après que le cuivre en a été éloigné, joint à la première portion des eaux de lavage (premier bécher contenant de l'eau conformément au procédé décrit p. 551), subira une évaporation effectuée dans le but d'éliminer HNO_3 (empêchant la précipitation complète du nickel). Opérer à un bain de sable, placé sous une hotte, jusqu'à ce qu'apparaisse une épaisse «fumée»* blanche de SO_3. A ce moment, verser la solution dans une cuvette en porcelaine, chauffer de façon que le contenu s'évapore sans bouillir; en effet, l'ébullition entraînerait immanquablement des projections de gouttes.

Après achèvement de l'évaporation, laisser refroidir complètement le contenu de la cuvette, le diluer ensuite prudemment avec 25 ml d'eau distillée, chauffer jusqu'à disparition totale de tous les sels. S'il le faut, ajouter à cet instant un peu de solution de H_2SO_4 diluée (1 : 4).

---

* La « fumée » de SO_3 (qu'il serait plus exact de qualifier de brouillard) est constituée par des gouttelettes extrêmement ténues de H_2SO_4 qui se forment à la suite de l'interaction de SO_3 et de la vapeur d'eau de l'air. L'apparition de fumée témoigne de ce que l'eau et l'acide nitrique sont complètement éliminés de la solution et que tous les nitrates sont transformés en sulfates, c'est-à-dire se trouvent éloignés les ions NO_3^- qui gênent le dosage.

Après dissolution, neutraliser l'acide sulfurique présent dans la solution par une solution pure à 25 % d'ammoniac; ajouter celle-ci jusqu'à ce que la solution vire du vert au bleuâtre (c'est la couleur des ions $[Ni(NH_3)_4]^{++}$) ou jusqu'à ce qu'apparaisse une faible odeur de NH_3. Ensuite ajouter encore 20 ml d'ammoniaque à la solution presque neutralisée; diluer avec 100 ml d'eau distillée.

En passant à l'électrolyse, commencer, en utilisant HNO_3 chaud et dilué (1 : 1), par éliminer de la cathode tout le cuivre dégagé; préparer les électrodes (comme pour le dosage du cuivre). Après avoir monté l'appareil et établi une tension de 3,5 à 4 V, opérer l'électrolyse comme d'habitude (si on utilise des accumulateurs au plomb, deux de ceux-ci doivent être connectés en série). Il ne faut pas laisser émerger du liquide une partie de la cathode. En effet, le nickel qui apparaît se distingue difficilement par son aspect extérieur du platine; il n'est donc pas possible, dans ce cas, de s'assurer de l'achèvement de la précipitation en ajoutant de l'eau et en augmentant ainsi la profondeur d'immersion de la cathode (comme cela a été fait lors du dosage du cuivre).

L'électrolyse doit s'opérer à une température d'environ 60°. En effet, lorsqu'il fait froid, le nickel peut absorber des quantités considérables d'hydrogène, il se forme alors par endroits un dépôt en couches peu adhérentes au platine.

Continuer l'électrolyse durant 5 minutes après que la décoloration de la solution sera complètement terminée, déposer sur la plaquette à touche (ou sur un verre de montre) une goutte de solution étudiée; faire réagir sur elle une goutte de solution de $(NH_4)_2S$. S'il ne se produit pas de brunissement dû à la formation de NiS, prolonger l'électrolyse encore pendant 5 minutes, après quoi passer au lavage des électrodes, ainsi qu'au séchage et à la pesée de la cathode.

Il ne faut pas poursuivre l'électrolyse trop longtemps: l'anode en platine peut commencer à se dissoudre, le platine passé dans la solution se déposera sur la cathode, à la suite de quoi le résultat de l'analyse péchera par excès.

Une fois le dosage terminé, dissoudre le nickel déposé sur la cathode en faisant bouillir durant 15 minutes avec de l'acide nitrique dilué (1 : 1). La dissolution s'opérera plus vite si HNO_3 contient des ions Cu^{++}. Il vaut encore mieux réaliser cette dissolution par voie électrolytique. A cette fin, faire fonctionner comme anode l'électrode en toile de platine sur laquelle s'est déposé le nickel (pour cela la raccorder au pôle positif de la source de courant); la cathode sera constituée par un fil de cuivre. L'acide nitrique servira d'électrolyte.

Après achèvement de l'électrolyse, il est nécessaire d'examiner soigneusement l'électrode; il faut qu'on ne puisse y apercevoir le moindre reste de nickel.

Si lors de la dissolution dans HNO_3 du métal qui s'est déposé sur la cathode, se montrent des flocons noirs, c'est qu'en même temps que le nickel il apparaît du platine par suite d'une dissolution partielle de l'anode faite en ce dernier (voir ci-dessus). Dans ce cas, il faut considérer que le dosage n'est pas réussi et le répéter en veillant à ce que l'électrolyse ne se prolonge pas exagérément.

§ 137. Séparation des ions en utilisant la cathode à mercure. Dosage du titane dans l'acier

En raison d'une surtension extrême de l'hydrogène sur le mercure (environ 1 V) et de la tendance de ce dernier à former des amalgames fournissant des potentiels d'oxydation moindres que ceux des métaux eux-mêmes apparaissant lors de l'électrolyse, cette opération avec utilisation d'une cathode à mercure permet d'effectuer une série de séparations ayant une grande importance en pratique. Le dosage du titane dans l'acier (ou dans la fonte) en est un exemple.

On dissout la prise d'essai d'acier (ou de fonte) dans des acides. Ensuite, on soumet la solution obtenue à l'électrolyse à une cathode à mercure en milieu faiblement acide. A la suite de ceci, le fer, le chrome, le manganèse et d'autres métaux se déposent sur la cathode à mercure en formant des amalgames, tandis que le titane, l'aluminium et le vanadium restent dans la solution avec leurs ions correspondants.

Pour doser le titane dans cette solution, on le précipite en milieu faiblement acide en recourant à un réactif organique: le cupferron* $C_6H_9O_2N_3$. La réaction se déroule conformément à l'équation suivante:

$$4\, C_6H_5{-}N(N{=}O)ONH_4 + Ti(SO_4)_2 = \downarrow \left[C_6H_5{-}N(N{=}O)O{-} \right]_4 Ti + 2(NH_4)_2SO_4$$

cupferron — dépôt jaune

Lors de la calcination, le dépôt se transforme en TiO_2 que l'on pèse.

Mode opératoire. Dissoudre la prise d'essai (1 à 2 g) d'acier (ou de fonte) en chauffant (sous la hotte) à un bain électrique ou un bain de sable dans H_2SO_4 dilué (1 : 5). Après que le dégagement d'hydrogène a cessé, aciduler la solution au moyen de HNO_3 concentré en ajoutant celui-ci par gouttes jusqu'à ce que cesse la formation d'écume. Eliminer l'excès de HNO_3 en évaporant la solution jusqu'à

---

* Le cupferron est un sel ammoniacal de la phénylnitroso-hydroxylamine (p. 164). On dissout 3 g de cette substance dans 100 ml d'eau froide. Cette solution est instable, on ne peut la conserver plus de deux jours.

ce qu'apparaisse la « fumée» blanche de SO_3. Après refroidissement, verser avec précaution dans le bécher 70 à 80 ml d'eau froide; chauffer le mélange jusqu'à dissolution complète des sels.

Filtrer pour séparer le dépôt non dissous d'acide silicique et de graphite; laver à fond deux à trois fois avec de l'eau chaude acidifiée et deux à trois fois avec de l'eau chaude (sans acide)*. Neutraliser la solution et les eaux de lavage par une solution de Na_2CO_3 ou par une solution ammoniacale jusqu'à ce qu'apparaisse un trouble (précipité) qui ne disparaît pas lorsqu'on agite le liquide. Dissoudre ce précipité dans un faible excès de H_2SO_4 (pas plus de 1 à 2 ml). Le volume total de la solution obtenue ne doit pas dépasser 100 ml.

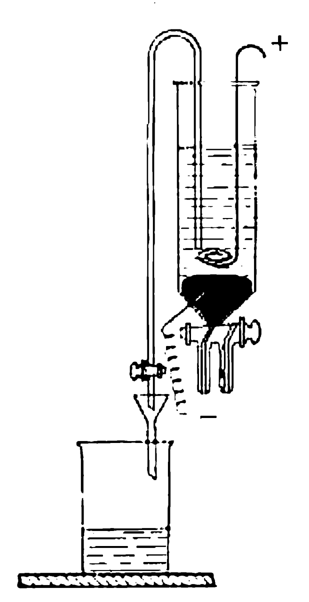


Fig. 74. Appareil pour électrolyse à cathode à mercure

Après avoir préparé, comme cela a été décrit ci-dessus, la solution à étudier, commencer l'électrolyse. A cette fin, transférer quantitativement la solution dans le récipient prévu pour l'électrolyse (fig. 74), après y avoir au préalable versé de 100 à 200 g de mercure.

En manipulant ce métal, veiller particulièrement à ce que la moindre goutte de celui-ci ne s'échappe pas étant donné que les vapeurs de mercure sont toxiques et que le métal répandu, en s'évaporant graduellement, empoisonne pour longtemps l'air dans le local.

Raccorder le mercure avec le pôle négatif et la spirale en platine avec le pôle positif de la source de courant. Opérer l'électrolyse avec un courant de 3 à 4 ampères sous une tension de 5 à 7 volts.

Quinze à trente minutes après que la solution a été décolorée, faire réagir à la touche une goutte de celle-ci avec une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ pour déceler la présence de l'ion Fe^{++}. Si la coloration obtenue de la solution n'est pas bleue (ou verte) mais jaune pâle, terminer l'électrolyse. A ce moment, sans interrompre pour un seul instant le courant, laisser s'écouler à travers le robinet presque tout le mercure dans un récipient réservé dans ce but. Puis, au moyen d'un siphon, transvaser la solution dans un gobelet, après avoir au préalable filtré convenablement le liquide pour retenir les gouttelettes d'amalgame, pouvant être entraînées. De

* Pour les dosages particulièrement précis, le dépôt après avoir été filtré et lavé, doit être fondu avec deux à trois grammes de $K_2S_2O_7$; ensuite après avoir lixivié au moyen d'acide sulfurique à 2 % et après avoir séparé le dépôt par filtration, réunir les filtrats.

même, en veillant méticuleusement à ce que le courant ne soit pas interrompu, laver fondamentalement deux à trois fois avec de l'eau le récipient prévu pour l'électrolyse. Le volume total de la solution avec les eaux de lavage doit être d'environ 300 ml.

Après avoir terminé le lavage et coupé le courant, ajouter à la solution obtenue 15 ml de H_2SO_4 (densité relative 1,84) et refroidir la solution jusqu'à 5 à 10°. Ensuite, faire déposer le titane par action d'une solution à 3 % de cupferron, ajouter celle-ci goutte à goutte en mélangeant continuellement jusqu'à apparition d'un trouble blanc (disparaissant facilement) qui témoigne de la présence d'un excès de réactif.

Laisser reposer durant 40 ou 50 minutes le précipité (de couleur jaune); après quoi, faire passer la solution à travers un filtre contenant un peu de pulpe de papier (voir p. 130) et laver méticuleusement le précipité d'abord avec H_2SO_4 à 5 % (en volume), puis laver encore deux à trois fois avec de l'eau pure.

Après ce lavage, égoutter le liquide le plus complètement possible et transférer le précipité avec le filtre dans un creuset amené à poids constant. Sécher le filtre avec précaution; après quoi l'incinérer immédiatement en l'empêchant de s'enflammer et enfin le calciner dans un four électrique à moufle (ou en pleine flamme du brûleur) à 1100° jusqu'à ce qu'il soit amené à poids constant.

D'après le poids du précipité de TiO_2, calculer la quantité de titane contenue dans la prise d'essai et sa teneur p. cent dans l'acier.

Après séparation du titane, tout l'aluminium est contenu dans le filtrat; il peut être précipité par action de l'hydroxy-8-quinoléine et dosé conformément à la description citée au § 42.

§ 138. Electrolyse interne

Le phénomène d'électrolyse déterminé par la force contre-électromotrice d'une source de courant a été décrit ci-dessus. Toutefois, la présence de cette source n'est pas absolument nécessaire. L'électrolyse peut s'effectuer de façon que la solution à analyser avec les électrodes qui y sont plongées constitue un élément galvanique grâce auquel s'opère précisément le dépôt électrolytique du métal à doser sur la cathode préalablement pesée.

Cette méthode s'appelle *électrolyse interne*; en voici un exemple. Introduire dans un gobelet contenant une solution de $CuSO_4$ des électrodes dont l'une est formée d'une toile en platine et l'autre d'une plaque de zinc; les réunir par un conducteur en cuivre ou une borne (fig. 75). Evidemment, le système ainsi constitué est un élément galvanique; le métal moins noble (Zn) cède des électrons en passant dans la solution sous forme des ions Zn^{++}:

$$Zn - 2e = Zn^{++}$$

Les électrons ainsi libérés passent par le conducteur vers l'électrode en platine qui les transmet aux ions Cu^{++} en réduisant Cu^{++} en cuivre métallique qui se dépose sur la surface de l'électrode:

$$Cu^{++} + 2e = \downarrow Cu\cdot$$

En additionnant les deux équations membre à membre, nous obtenons:

$$Cu^{++} + Zn = \downarrow Cu + Zn^{++}$$

C'est ainsi qu'au cours du fonctionnement de l'élément s'opère la réduction des ions Cu^{++} par le zinc métallique. Au lieu du zinc, on peut également utiliser en qualité d'anode d'autres métaux, par exemple Al, Fe, Pb, etc. Mais ceux-ci doivent absolument être moins nobles, c'est-à-dire avoir un potentiel d'oxydation moindre (plus négatif) que le métal à séparer (Cu).

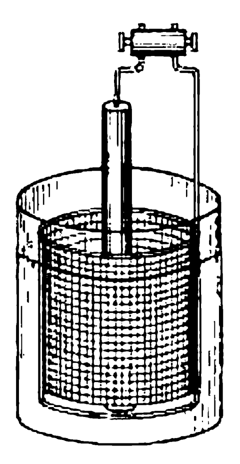


Fig. 75. Appareil pour électrolyse interne sans diaphragme

Autrement dit, *il n'apparaît à la cathode que les métaux dont les potentiels d'oxydation sont supérieurs à ceux des métaux de l'anode. Tous les métaux ayant des potentiels de valeur moindre demeurent dans la solution.*

Ceci permet, en choisissant les anodes à bon escient, en utilisant aussi des sels divers (simples et complexes) et en faisant varier le milieu où a lieu la réaction, d'obtenir une séparation très nette des métaux, même lorsque les potentiels d'oxydation de ceux-ci ont des valeurs rapprochées.

Le *Tableau 23* indique avec quelles anodes et dans quel milieu s'opère le dosage des divers cations d'après la méthode d'électrolyse interne.

Le courant faible et très régulier, agissant au cours de l'électrolyse interne, permet de faire apparaître même de très petites quantités de métal qui couvre la cathode d'une couche très égale et dense.

Il y a également lieu de constater que le seul phénomène d'oxydation se produisant à l'anode lors de l'électrolyse interne est la dissolution de l'anode, c'est-à-dire sa transformation en ions correspondants. Or, lors de l'électrolyse ordinaire, il s'opère à l'anode différents processus d'oxydation, ceux-ci font parfois obstacle à l'apparition de l'élément à doser et entraînent généralement d'autres complications survenant lors du phénomène en question.

La cause principale d'un échec éventuel au cours de l'électrolyse interne est ce qu'on appelle *cémentation*, c'est-à-dire le fait qu'une partie des ions du métal à doser se décharge directement sur la plaque

Tableau 23

Milieu et anode employés pour la méthode de l'électrolyse interne

Cation à déterminer	Milieu	Anode
Cuivre	Acide chlorhydrique Acide acétique Acide sulfurique	Plomb Fer Zinc Aluminium
Plomb	Acide chlorhydrique	Cadmium
Cadmium	Acide acétique	Zinc
Nickel	Acide sulfurique	Zinc
Bismuth	Acide chlorhydrique Acide acétique	Plomb Aluminium
Antimoine	Acide chlorhydrique	Fer
Mercure	Acide chlorhydrique	Cuivre
Argent	Acide nitrique	Cuivre
Etain	Acide chlorhydrique Acide oxalique	Zinc Aluminium

de l'anode elle-même. Pour empêcher la cémentation, on sépare la cathode de l'anode au moyen d'une cloison (diaphragme) le plus souvent en collodion. Pour certaines recherches, on recourait à des installations assez compliquées. Ces dernières contenaient deux électrolytes : l'un, *catholyte*, que formait la solution à analyser et l'autre, *anolyte*, constitué par la solution de quelque sel dans laquelle était immergée l'anode. Dans ce cas, il fallait agiter l'une des solutions ou même les deux au moyen d'agitateurs spéciaux mus à l'électricité.

Les chimistes soviétiques ont simplifié cette méthode assez complexe. Ainsi, I. Tchernikhov et ses collaborateurs se sont aperçus qu'il n'était pas indispensable d'utiliser deux solutions. Pour éviter la cémentation, il suffit de recouvrir l'anode d'un film semi-perméable de collodion. De même, il apparut possible de remplacer l'agitation mécanique de la solution en faisant traverser celle-ci par des jets de gaz inerte. En utilisant des appareils plus simples, on obtient d'excellents résultats même pour le dosage de quantités relativement importantes (de l'ordre de 0,2 g) de divers métaux, par exemple Cu, Bi, etc.

Une simplification plus grande encore de la méthode d'électrolyse interne a été introduite par I. Lourié qui a déterminé qu'en présence de petites quantités (non supérieures à 20 mg) du métal à doser, en tenant compte de certaines conditions, l'utilisation d'un diaphragme est superflue. La méthode d'électrolyse interne qu'il a élaborée est particulièrement simple et commode pour l'application pratique.

En appliquant cette méthode, les électrodes connectées entre elles (voir fig. 75) sont immergées dans la solution à analyser versée dans un gobelet. L'appareil est laissé en état de repos sans recourir à l'agitation jusqu'à l'achèvement de l'électrolyse. Ensuite, on retire les électrodes, on lave la toile en platine, on sépare celle-ci de la plaque de l'anode, on la sèche et on la pèse. On peut également dissoudre dans un acide le métal déposé sur la cathode; on achève le dosage par colorimétrie ou par quelque autre méthode.

Pour éviter la cémentation, il est indispensable que le passage du courant durant l'électrolyse ne soit pas interrompu, même un seul instant, par suite de mauvais contacts. Aussi, tous les endroits où les pièces métalliques se touchent doivent-ils être passés au papier-émeri avant chaque essai. Il faut également que le métal de l'anode soit chimiquement le plus pur possible. La surface doit être limitée et bien polie au papier-émeri fin. La solution ne doit pas contenir de substances provoquant une désagrégation considérable de l'anode, par exemple des acides forts très concentrés, certains ions centraux, etc.

Lorsque les conditions qui viennent d'être indiquées sont respectées, la méthode donne de bons résultats.

En tant qu'exemple de l'électrolyse interne, examinons le dosage du cuivre dans un alliage de magnésium.

Mode opératoire. Dissoudre une prise d'essai d'alliage (1 g) dans un mélange de 100 ml de H_2SO_4 dilué (1 : 4) avec 1 ml de HNO_3 dilué (1 : 1). Lorsque la prise d'essai est dissoute, ajouter quelques millilitres d'une solution à 10 % de sulfate d'hydrazine ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) pour réduire l'acide nitreux et les oxydes de l'azote qui gênent le dépôt du cuivre sur la cathode. Diluer la solution jusqu'à obtenir un volume de 150 ml, chauffer vers 60 ou 65° et soumettre à l'électrolyse interne. A cette fin, immerger dans la solution le couple d'électrodes constitué par l'anode en zinc et la cathode* en toile de platine (monté selon les indications de la fig. 75). Au préalable, aviver les contacts de l'anode et de la cathode, ainsi que la surface de l'anode en zinc; fixer solidement les contacts dans les bornes correspondantes.

En maintenant la solution à l'état chaud, y laisser séjourner les électrodes environ une heure ou une heure et demie. Ensuite, s'assurer bien de ce que le cuivre est complètement déposé; dans ce but, ajouter

* La cathode doit être lavée à fond, séchée et pesée conformément à la description faite au § 132.

à la solution suffisamment d'eau pour que le niveau du liquide s'élève d'environ 1 cm. Si on ne remarque pas durant 10 à 15 minutes d'apparition de cuivre sur la partie de la cathode immergée en dernier lieu, faire agir une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ (p. 551) sur une goutte de solution étudiée.

Après avoir obtenu une apparition complète du cuivre, sortir les électrodes de la solution sans les disjoindre; les laver soigneusement. En fin de compte, laver convenablement la cathode, comme d'habitude, à l'alcool et à l'éther (ou rien qu'à l'alcool) et, après l'avoir séchée, la peser. D'après l'accroissement du poids de la cathode, calculer la teneur p. cent en cuivre de l'alliage étudié.

Au lieu du procédé qui vient d'être décrit, on peut appliquer également celui de l'électrolyse interne avec diaphragme d'après Tchernikhov. Dans ce cas, on plonge au préalable deux ou trois fois l'anode dans une solution de collodion; on la laisse ensuite à l'air jusqu'à ce que le film de collodion qui s'est formé soit complètement sec. L'électrolyse sera ainsi effectuée à froid pendant 50 à 70 minutes.

§ 139. Principe de la polarographie

La polarographie, inaugurée scientifiquement par le savant tchèque Heyrovsky en 1922, consiste à soumettre la solution à étudier à une électrolyse réalisée avec une cathode à gouttes de mercure en présence d'une tension continuellement croissante. L'électrolyse s'effectue dans un appareil spécial, un polarographe, qui enregistre automatiquement ce qu'on appelle *courbe intensité-potentiel* ou *polarogramme* qui indique la modification de l'intensité de courant traversant la solution en présence des variations de la tension. Cette courbe permet de déterminer non seulement qualitativement mais aussi quantitativement les cations existant dans la solution.

Si, à l'intérieur d'une solution, il existe le sel d'un seul cation, le polarogramme a la forme d'une courbe en S (fig. 76).

Celle-ci montre que tant que la tension utilisée n'a pas atteint une certaine valeur bien définie (p. 534), l'intensité de courant reste constante, très proche de zéro (courant résiduel). Dès que la tension dépasse cette valeur, l'intensité de courant augmente très rapidement en même temps que la tension s'accroît; la courbe monte d'une façon abrupte. Toutefois, très vite, l'intensité de courant cesse de croître, et la courbe se transforme en une droite parallèle à l'axe des abscisses (courant limite ou de diffusion). Ainsi, la courbe intensité-potentiel présente des paliers; elle s'appelle « vague polarographique ».

La valeur du potentiel à partir de laquelle commence la montée abrupte de la courbe dépend de la concentration en ions réduits et des procédés de mesure. Pour cette raison, cette valeur ne peut servir pour caractériser la substance à analyser. Toutefois, si, au lieu de considérer le début de la partie inclinée de la courbe, on prend son point médian et, en abaissant une perpendiculaire sur l'axe des abscisses, on mesure la tension correspondante (segment AC sur la fig. 76), la valeur obtenue, désignée comme *potentiel de demi-vague*, ne dépendra pas de la concentration et des procédés de mesure; elle caractérisera d'une façon claire la nature des ions en réduction. Par conséquent, *d'après la valeur du potentiel de demi-vague, on peut aboutir qualitativement à la découverte du cation existant dans la solution.*

Pour obtenir le dosage quantitatif, il faut mesurer la hauteur de la vague polarographique, c'est-à-dire l'intensité de courant de diffusion. Afin de comprendre pourquoi il en est ainsi, remarquons bien qu'au fur et à mesure que la tension augmente, la vitesse de la réduction des ions du métal à doser croît continuellement à la cathode. La couche de solution, voisine de cette électrode,

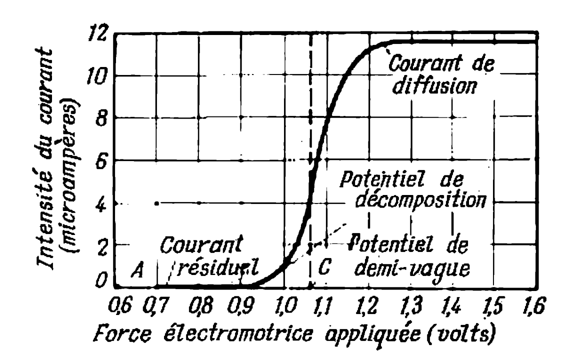


Fig. 76. Polarogramme d'une solution ne contenant qu'un seul cation

s'appauvrit de plus en plus en ions du métal recherché. En fin de compte, le système arrive à un état dans lequel, durant l'unité de temps, exactement autant d'ions se déchargent à la cathode qu'il s'en approche d'elle par suite de la diffusion, en provenance des parties les plus éloignées de la solution. A partir de ce moment, une augmentation ultérieure de l'intensité de courant accompagnant un accroissement de tension devient déjà impossible. C'est justement alors que s'établit le courant limite, appelé également courant de diffusion, précisément parce qu'il est lié à la vitesse de la diffusion.

Cette vitesse est proportionnelle à la différence existant entre la concentration en ions de la solution et celle qui règne dans la couche voisinant avec la cathode; dans cette couche, en présence de courant de diffusion, la concentration est pratiquement égale à zéro.

On en déduit que la *hauteur de la vague polarographique est directement proportionnelle dans la solution à la concentration de l'ion en réduction à la cathode* (*c'est-à-dire de l'ion à déterminer*).

Par conséquent, si on obtient dans des conditions absolument identiques les polarogrammes de la solution à étudier et d'une solution étalon dans laquelle la concentration en ion à déterminer ($C_{\text{ét.}}$) est exactement connue, on pourra, en désignant les hauteurs des vagues polarographiques par H_x et $H_{\text{ét.}}$, établir la proportion:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ét.}}} = \frac{H_x}{H_{\text{ét.}}}$$

De là, il n'est pas difficile de trouver la concentration cherchée en ion à déterminer de la solution à étudier:

$$C_x = C_{\text{ét.}} \cdot \frac{H_x}{H_{\text{ét.}}} \quad (1)$$

Lorsque les dosages à exécuter sont très nombreux, il est plus commode d'établir d'après une série de solutions étalons une courbe de calibrage. Cette

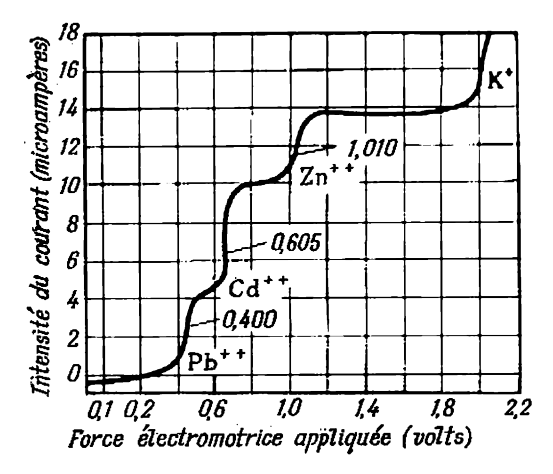


Fig. 77. Polarogramme d'une solution contenant un mélange de cations

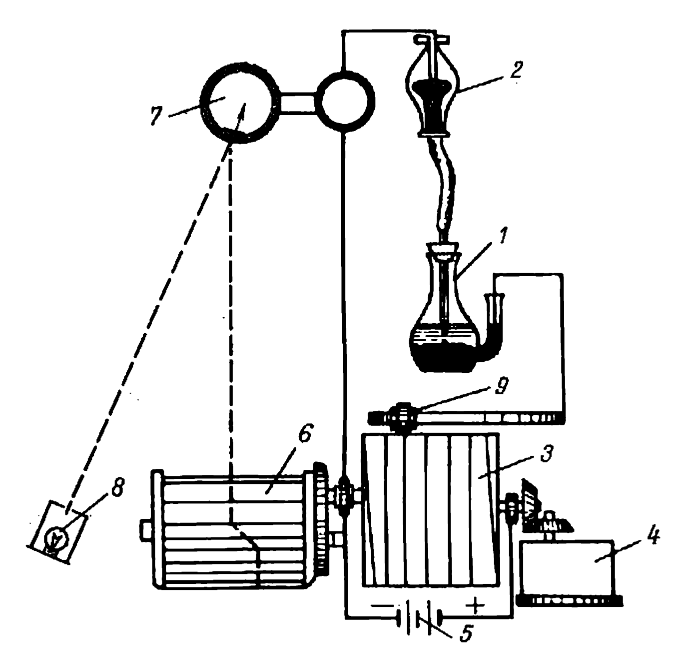


Fig. 78. Polarographe avec enregistrement lumineux (schéma) : 1 — récipient pour électrolyse; 2 — réservoir pour le mercure; 3 — tambour rotatif; 4 — moteur électrique; 5 — accumulateur; 6 — cylindre avec papier photographique; 7 — galvanomètre; 8 — lampe du spot, 9 — curseur

dernière montre quelles sont les hauteurs de la vague polarographique qui correspondent aux diverses concentrations en ions à déterminer; d'après cette courbe, on trouve les concentrations à considérer au cours de l'analyse.

Il a été signalé ci-dessus qu'à partir d'une certaine tension, l'intensité de courant cesse de varier quel que soit l'accroissement de tension. Toutefois, ceci est vrai seulement à condition que la solution ne contienne pas d'autres ions susceptibles d'être réduits à la cathode à mercure. S'il existe de tels ions au cas où la tension augmente après que le courant de diffusion a été établi pour un de ces ions, en fin de compte il se créera un potentiel en présence duquel commenceront à être réduits les cations d'un autre métal. Par conséquent, la courbe intensité-potentiel, après être passée par un palier horizontal, commencera de nouveau à monter abruptement. Autrement dit, la première vague polarographique sera suivie d'une deuxième, celle-ci d'une troisième (s'il existe un troisième cation), etc. Si les potentiels de réduction de ces ions se différencient suffisamment nettement (de plus de 0,2 V), les ions pourront être découverts qualitativement et déterminés quantitativement d'après le polarogramme obtenu. La fig. 77 représente un polarogramme établi pour une solution contenant les cations de Pb^{++}, Cd^{++}, Zn^{++} et K^{+}.

Le schéma du polarographe est représenté sur la fig. 78. La cathode est ici constituée par une goutte de mercure s'écoulant d'un tube capillaire en verre, à l'extrémité effilée. Ce tube pénètre à travers un bouchon dans un récipient prévu pour l'électrolyse (*1*), il est relié par un tuyau de caoutchouc à un réservoir pour le mercure (*2*). L'anode est formée par une couche de mercure étalée sur le fond du récipient (*1*); la solution à étudier est versée au-dessus du mercure. La surface de la cathode (goutte de mercure) est très restreinte comparativement à celle de l'anode. Cela aboutit au fait que le potentiel de l'anode reste pratiquement constant durant l'électrolyse; les variations de tension ne se répercutent que sur le potentiel de la cathode.

L'électrode à gouttes présente une particularité caractéristique consistant en ce que sa surface se renouvelle constamment. En conséquence, cette électrode a toujours les mêmes propriétés, car sur chaque goutte nouvelle se répètent les mêmes phénomènes qui se sont déjà produits sur la précédente. Mais les propriétés de l'anode se modifient graduellement (quoique très lentement), au fur et à mesure que s'y accumulent les gouttes de mercure avec le métal qui s'y est fixé et qui provient de la solution.

La source de courant est constituée par l'accumulateur (*5*) d'une tension de 2 V (ou 4 V). Etant donné que dans le circuit a été inséré un fil potentiométrique offrant une grande résistance, il se fait qu'au début de l'essai la tension de courant traversant la solution est proche de zéro. Par suite de la rotation du tambour (*3*) mû par le moteur électrique (*4*), sur lequel s'enroule le fil mentionné, et aussi en raison de l'action du curseur (*9*) peu à peu une partie de plus en plus grande du fil se trouve mise hors circuit. En conséquence, la résistance du circuit décroît; la tension grandit en passant de 0 à 2 V (ou à 4 V).

A chaque rotation complète du tambour (*3*) correspond une élévation de tension équivalente à $^1/_{20}$ de toute la force électromotrice de l'accumulateur, c'est-à-dire à 0,1 V (ou à 0,2 V).

Le tambour rotatif est couplé par engrenages avec un cylindre (*6*) recouvert de papier photographique qui y est solidement fixé et enfermé dans un étui ouvert sur une fente étroite longitudinale. A chaque rotation complète du tambour le papier photographique se déplace d'un centimètre. Le miroir du galvanomètre sensible (7), éclairé par la lampe du spot (*8*), reflète un rayon de lumière qui pénètre à travers la fente longitudinale de l'étui jusqu'au papier photographique.

Le courant qui passe à travers le galvanomètre (7) déplace le miroir d'autant plus fortement que l'intensité de courant est plus grande. Le rayon de lumière reflété par le miroir laisse sur le papier photographique un trait

mince qui devient visible après développement. De cette façon, l'appareil enregistre la courbe intensité-potentiel avec une série de lignes verticales disposées parallèlement; la distance qui les sépare est de 1 cm, c'est-à-dire qu'elle correspond à un accroissement de tension de 0,1 V (ou de 0,2 V). La fig. 79 représente un polarogramme enregistré au cours d'un essai. Ce polarogramme indique le procédé employé pour mesurer la hauteur de la vague polarographique (segment *h*); c'est d'après elle que sera déterminée la concentration en ion considéré de la solution.

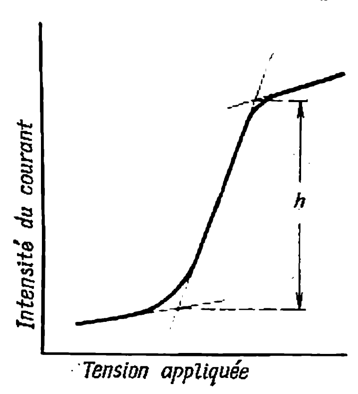


Fig. 79. Schéma pour mesurer la hauteur de la vague polarographique

En effectuant l'analyse polarographique, il faut nécessairement respecter les conditions suivantes.

1. La solution à analyser ne doit pas entrer en réaction avec le mercure.

2. L'électrolyse doit s'opérer sans qu'on mélange la solution, sinon les couches de diffusion entourant l'électrode pourraient être détruites.

3. Le tube capillaire doit être plongé dans la solution; la rapidité de l'écoulement des gouttes de mercure qui s'en échappent se règle en faisant varier la hauteur à laquelle se trouve le réservoir (*2*) de façon qu'il s'écoule de 20 à 30 gouttes par minute. Cette rapidité doit évidemment être identique en présence de la solution à étudier et de la solution étalon soumises à la polarographie.

4. On éliminera l'oxygène que contient la solution à analyser par barbotage d'azote ou d'hydrogène dans celle-ci durant 10 à 20 minutes (ou bien en ajoutant du sulfate si la solution a une réaction neutre ou alcaline)*.

5. Afin d'éviter la coïncidence des potentiels de deux ou plus de deux cations, il est indispensable de modifier à bon escient le pH de la solution ou d'y ajouter des substances fixant dans des complexes certains ions.

6. Pour éliminer l'influence du champ électrique existant dans la solution, on ajoute à celle-ci une solution concentrée de quelque électrolyte contenant un cation à haut potentiel de réduction (habituellement, c'est une solution de sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux). Ainsi, le transport du courant s'effectuera presque exclusivement aux dépens du mouvement des ions de cet électrolyte. Quant aux ions à déterminer, en raison de leur concentration beaucoup plus restreinte, ils joueront dans ce transport un rôle tellement insignifiant que, sans commettre une erreur perceptible, on peut considérer leur apparition à la cathode comme uniquement conditionnée par le phénomène de diffusion agissant à partir d'endroits plus éloignés de la solution. C'est seulement à cette condition qu'il est possible d'estimer que la hauteur de la vague polarographique est proportionnelle à la concentration en ions en réduction à la cathode (et qui sont les ions à déterminer). Les solutions d'électrolytes

---

* L'oxygène que contient la solution, gêne considérablement le dosage polarographique des éléments mentionnés ci-dessus. En effet, en se réduisant à la cathode, l'oxygène fournit deux vagues polarographiques. La première d'entre elles correspond à la réduction de O_2 en H_2O_2, tandis que la seconde aboutit jusqu'à H_2O ou jusqu'aux ions OH^-. Suivant le pH de la solution, la première vague s'insère en présence de potentiels variant de $+0{,}15$ à $-0{,}15$ V; quant à la seconde, elle est disposée en présence de potentiels compris entre $-0{,}5$ et $+1{,}2$ V.

grâce auxquelles l'influence du champ électrique se trouve éliminée s'appellent *électrolytes de base*.

7. Pour obtenir les résultats les plus exacts possible et les plus reproductibles, il est nécessaire de respecter méticuleusement l'identité des conditions aussi bien dans la préparation chimique des solutions à analyser et des solutions étalons qu'au cours de l'application de la polarographie elle-même (prélèvement de volumes identiques des deux solutions, températures identiques, vitesses identiques de chute des gouttes de mercure, etc.).

La méthode polarographique est de plus en plus largement appliquée dans les laboratoires de recherche scientifique et dans ceux d'usine. Voici ses principaux avantages.

1. Haute sensibilité de la méthode, qui permet de déterminer dans les substances étudiées des quantités extrêmement réduites d'impuretés qui ne peuvent être décelées par les méthodes chimiques ordinaires.

2. Possibilité de doser dans la même solution qualitativement et quantitativement plusieurs éléments sans les séparer chimiquement.

3. Possibilité d'effectuer des dosages répétés dans la même solution étant donné que la concentration de la solution après chaque électrolyse ne change pratiquement pas, car les courants qui s'établissent au cours de la polarographie sont très faibles.

4. Possibilité d'opérer les dosages à partir d'un faible volume de la solution (environ 1 ml et même moins) ou bien à partir d'une prise d'essai réduite de substance (0,1 g ou 0,05 g). Par conséquent, les dosages polarographiques peuvent s'effectuer en recourant à des méthodes de semi-microanalyse et de microanalyse.

5. La polarographie opérée automatiquement (avec enregistrement lumineux) élimine les erreurs subjectives. En outre, le dosage s'achève *très rapidement* (2 à 3 dosages en 10 à 15 minutes).

La précision de l'analyse polarographique est de l'ordre de 5 à 10 % (relatifs). Ainsi que cela a été indiqué (p. 484) pour déterminer de très petites quantités d'impuretés qui ne peuvent être décelées par les méthodes chimiques ordinaires, une telle précision dans la plupart des cas se trouve suffisante pour des buts pratiques.

EXERCICES

(§§ 128-139)

1. Quels sont les principes essentiels de l'analyse électrogravimétrique? Quels avantages et quels inconvénients présente-t-elle?

2. Quelles doivent être les propriétés des électrodes utilisées pour l'analyse électrogravimétrique?

3. Quels phénomènes chimiques se passent à l'anode et à la cathode au cours de l'électrolyse des solutions de HCl, $Ni(NO_3)_2$, K_2SO_4 et NaOH?

4. Quels sont les métaux qui, durant l'électrolyse, apparaissent à l'anode? A quoi est dû ce phénomène?

5. Formuler les lois de Faraday; calculer les équivalents électrochimiques: a) de l'argent; b) du cuivre.

Réponse: a) 0,001119 C-g; b) 0,0003293 C-g.

6. Combien de nickel fera apparaître en 15 minutes à la cathode un courant d'une intensité de 3,85 A.

Réponse: 1,054 g.

7. Combien de sulfate de cadmium peut être décomposé par un courant d'une intensité de 2,5 A durant 12 minutes?

Réponse: 1,944 g.

8. Combien de ml d'hydrogène se dégagent lors de l'électrolyse d'une solution de Na_2SO_4 par un courant d'une intensité de 2,3 A durant 6 minutes?
Réponse: ~96 ml.
9. Pendant combien de minutes faut-il faire passer à travers une solution de chlorure de zinc un courant d'une intensité de 5 A pour décomposer 2,456 g de $ZnCl_2$?
Réponse: ~ 11,5 mn.
10. Donner la définition de la polarisation électrochimique et de la polarisation de concentration? En quoi consiste la cause de l'existence d'une tension de décomposition bien définie?
11. Comment peut-on calculer théoriquement la tension de décomposition? Donner la définition de la surtension.
12. A combien équivaut la tension de décomposition de $CuSO_4$ dans une solution 1 *M* lorsque le pH = 0? Comment variera cette tension quand tout le cuivre se sera entièrement déposé (c'est-à-dire quand la concentration en ions de ce métal dans la solution aura diminué jusqu'à atteindre 10^{-6} ion-g/l)?
Réponse: 1,29 V; la tension s'élèvera jusqu'à 1,46 V.
13. Dans quel ordre de succession les métaux apparaissent lorsque la tension s'accroît?
14. Le potentiel d'oxydation normal du couple Co^{++}/Co est de —0,28 V; celui du couple Cd^{++}/Cd est de —0,40 V. En tenant compte de cela, établir par le calcul s'il est possible, en soumettant à l'électrolyse un mélange contenant 0,1 *M* de $CoSO_4$ et 0,1 *M* de $CdSO_4$ par litre, de séparer quantitativement le cobalt et le cadmium (pH = 0).
Réponse: Co commence à apparaître en présence d'une tension de 1,929 V; cette opération est achevée pratiquement pour une tension de 2,074 V; l'apparition de Cd débute à partir de 2,059 V, c'est-à-dire avant l'achèvement du phénomène pour Co. Par conséquent, la séparation électrolytique de ces métaux est impossible dans les conditions données.
15. On a ajouté KCN solide à une solution 1 *M* de sel de zinc pour amener la concentration en ions CN^- à la valeur de 1 ion-g/l. Que vaut le potentiel de l'électrode en zinc, immergée dans la solution ainsi obtenue, si la $K_{inst.}$ du complexe $[Zn(CN)_4]^{--}$ est d'environ $1 \cdot 10^{-16}$?
Réponse: —1,224 V.
16. Pourquoi au cours des séparations électrolytiques des métaux peut-il être utile de lier dans des complexes les ions formés par ces métaux?
17. Quel rôle joue la concentration en ions H^+ dans la solution au cours de l'électrolyse?
18. Pourquoi, bien que le potentiel d'oxydation normal du couple Cd^{++}/Cd soit négatif, le cadmium peut-il néanmoins se déposer au cours de l'électrolyse opérée sur des solutions acides?
19. Calculer la valeur du potentiel d'oxydation du couple $2H^+/H_2$: a) si le pH = 4; b) si le pH = 7; c) si le pH = 14.
Réponse: a) —0,232 V; b) —0,406 V; c) —0,812 V.
20. Quelles qualités faut-il exiger des dépôts de métaux, obtenus par électrolyse? Quels sont les inconvénients que présentent les dépôts spongieux et ceux à gros cristaux?
21. Donner la définition de la densité de courant. Quel rôle joue celle-ci au cours de l'électrolyse? Quels sont les avantages et les inconvénients d'une électrolyse opérée en présence d'une assez grande densité de courant?
22. Quels sont les avantages obtenus grâce à l'agitation de la solution au cours d'une électrolyse? Donner la définition de l'électrolyse rapide. Par quels procédés arrive-t-on à accélérer ce phénomène?
23. Pourquoi ajoute-t-on parfois des oxydants ou des réducteurs à une solution soumise à l'électrolyse?

24. Pourquoi, après que l'électrolyse de la solution de $CuSO_4$ a été achevée, ne coupe-t-on pas le courant aussi longtemps que les électrodes n'ont pas été lavées à fond?

25. Dans quel but lave-t-on les électrodes avec de l'alcool et de l'éther?

26. Pourquoi opère-t-on à partir d'une solution ammoniacale lorsqu'on veut déposer le nickel par voie électrolytique? Sur quoi se base la séparation du cuivre et du nickel?

27. Quels sont les avantages qu'offre la réalisation de l'électrolyse avec une cathode à mercure? Pourquoi avec ce procédé est-il possible de faire apparaître même les métaux alcalins et alcalino-terreux? Dans quelles conditions se produit ce phénomène?

28. Comment sépare-t-on le titane du fer, du manganèse, du chrome et des autres éléments au cours de l'analyse de l'acier? Quels sont les ions qui au cours de la séparation demeurent avec Ti^{++++}? Comment s'opère la suite du dosage du titane?

29. Quel est le principe de l'électrolyse interne? Quels sont les avantages de celle-ci comparativement à l'électrolyse externe?

30. Quelle anode peut-on choisir pour la séparation du zinc et du nickel par la méthode de l'électrolyse interne?

31. Qu'est-ce que le phénomène de cémentation survenant au cours de l'électrolyse interne? Comment peut-on le prévenir?

32. Quels sont les avantages et les défauts de la méthode de l'électrolyse interne réalisée avec diaphragme et en l'absence de celui-ci?

33. Quel est le principe de la méthode polarographique d'analyse? Comment, grâce à cette méthode, réalise-t-on l'identification qualitative et la détermination quantitative des cations présents dans la solution?

34. Pourquoi la hauteur de la vague polarographique est-elle proportionnelle à la concentration en ion (à déterminer) réduit à la cathode?

35. Quel est le rôle que l'« électrolyte de base » joue au cours des dosages polarographiques?

36. Indiquer dans quelles conditions s'opèrent les dosages polarographiques.

37. Quels sont les avantages de la méthode polarographique? Quelle est sa précision? Quelle est la rapidité de l'exécution des dosages?

APPENDICES

I. Masses atomiques (1963)

Elément	Symboles	Nombre atomique	Masse atomique	Elément	Symboles	Nombre atomique	Masse atomique
Actinium	Ac	89	[227]	Mendélévium	Md	101	[256]
Aluminium	Al	13	26,9815	Mercure	Hg	80	200,59
Américium	Am	95	[243]	Molybdène	Mo	42	95,94
Antimoine	Sb	51	121,75	Néodyme	Nd	60	144,24
Argent	Ag	47	107,870	Néon	Ne	10	20,183
Argon	Ar	18	39,948	Neptunium	Np	93	[237]
Arsenic	As	33	74,9216	Nickel	Ni	28	58,71
Astate	At	85	[210]	Niobium	Nb	41	92,906
Azote	N	7	14,0067	Nobélium	No	102	[254]
Baryum	Ba	56	137,34	Or	Au	79	196,967
Berkélium	Bk	97	[247]	Osmium	Os	76	190,2
Béryllium	Be	4	9,0122	Oxygène	O	8	15,9994
Bismuth	Bi	83	208,980	Palladium	Pd	46	106,4
Bore	B	5	10,811	Phosphore	P	15	30,9738
Brome	Br	35	79,909	Platine	Pt	78	195,09
Cadmium	Cd	48	112,40	Plomb	Pb	82	207,19
Calcium	Ca	20	40,08	Plutonium	Pu	94	[244]
Californium	Cf	98	[251]	Polonium	Po	84	[209]
Carbone	C	6	12,01115	Potassium	K	19	39,102
Cérium	Ce	58	140,12	Praséodyme	Pr	59	140,907
Césium	Cs	55	132,905	Prométhium	Pm	61	[145]
Chlore	Cl	17	35,453	Protactinium	Pa	91	[231]
Chrome	Cr	24	51,996	Radium	Ra	88	[226]
Cobalt	Co	27	58,9332	Radon	Rn	86	[222]
Cuivre	Cu	29	63,54	Rhénium	Re	75	186,2

Curium	Cm	96	[247]	Rhodium	Rh	45	102,905
Dysprosium	Dy	66	162,50	Rubidium	Rb	37	85,47
Einsteinium	Es	99	[254]	Ruthénium	Ru	44	101,07
Erbium	Er	68	167,26	Samarium	Sm	62	150,35
Etain	Sn	50	118,69	Scandium	Sc	21	44,956
Europium	Eu	63	151,96	Sélénium	Se	34	78,96
Fer	Fe	26	55,847	Silicium	Si	14	28,086
Fermium	Fm	100	[253]	Sodium	Na	11	22,9898
Fluor	F	9	18,9984	Soufre	S	16	32,064
Francium	Fr	87	[223]	Strontium	Sr	38	87,62
Gadolinium	Gd	64	157,25	Tantale	Ta	73	180,948
Gallium	Ga	31	69,72	Technétium	Tc	43	[99]
Germanium	Ge	32	72,59	Tellure	Te	52	127,60
Hafnium	Hf	72	178,49	Terbium	Tb	65	158,924
Hélium	He	2	4,0026	Thallium	Tl	81	204,37
Holmium	Ho	67	164,930	Thorium	Th	90	232,038
Hydrogène	H	1	1,00797	Thulium	Tm	69	168,934
Indium	In	49	114,82	Titane	Ti	22	47,90
Iode	I	53	126,9044	Tungstène	W	74	183,85
Iridium	Ir	77	192,2	Uranium	U	92	238,03
Krypton	Kr	36	83,80	Vanadium	V	23	50,942
Lanthane	La	57	138,91	Xénon	Xe	54	131,30
Lawrencium	Lr	103	[257]	Ytterbium	Yb	70	173,04
Lithium	Li	3	6,939	Yttrium	Y	39	88,905
Lutécium	Lu	71	174,97	Zinc	Zn	30	65,37
Magnésium	Mg	12	24,312	Zirconium	Zr	40	91,22
Manganèse	Mn	25	54,9381				

II. Constantes de dissociation et coefficients de force (pK) de quelques électrolytes faibles

Electrolytes	Constante de dissociation	pK=−log K	Electrolytes	Constante de dissociation	pK=−log K
		Acides			
		Minéraux			
Acide arsénieux H_3AsO_3			Acide fluorhydrique H_2F_2	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
1er degré	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24	Acide iodique HIO_3	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,78
2e degré	$3 \cdot 10^{-14}$	13,52	Acide nitreux HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Acide arsénique H_3AsO_4			Acide orthophosphorique		
1er degré	$5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25	H_3PO_4		
2e degré	$1,10 \cdot 10^{-7}$	6,77	1er degré	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
3e degré	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53	2e degré	$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
Acide borique H_3BO_3			3e degré	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
1er degré	$5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24	Acide sulfhydrique H_2S		
Acide carbonique H_2CO_3			1er degré	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
1er degré	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37	2e degré	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
2e degré	$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25	Acide sulfureux H_2SO_3		
Acide chromique H_2CrO_4			1er degré	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
1er degré	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,75	2e degré	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
2e degré	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50	Eau H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Acide cyanhydrique HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14	Eau oxygénée H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62

		Organiques			
Acide acétique CH_3COOH	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	4,73	Acide succinique $H_2C_4H_4O_4$		
Acide citrique $H_3C_6H_5O_7$			1er degré	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	4,16
1er degré	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,92	2e degré	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	5,61
2e degré	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,14	Acide tartrique $H_2C_4H_4O_6$		
3e degré	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	5,82	1er degré	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	2,98
Acide formique $HCOOH$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	3,75	2e degré	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	4,16
Acide oxalique $H_2C_2O_4$			Eau H_2O	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	15,74
1er degré	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	1,23			
2e degré	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,19			
		Bases			
		Minérales			
Ammoniaque NH_4OH	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$	4,75	Hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$		
Hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$			1er degré	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,02
2e degré	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	0,64	2e degré	$3 \cdot 10^{-8}$	7,52
Hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$					
2e degré	$3 \cdot 10^{-2}$	1,50			
		Organiques			
Aniline $C_6H_5NH_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$	9,40	Ethylamine $C_2H_5NH_2$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Benzidine $(NH_2C_6H_4)_2$			Pyridine C_5H_5N	$2{,}04 \cdot 10^{-9}$	8,69
1er degré	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,03	Quinoléine C_6H_7N	$6{,}3 \; 10^{-10}$	9,20
2e degré	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	10,25			

III. Solubilité et produit de solubilité de quelques électrolytes peu solubles à la température ambiante

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeurs numériques	
		de Kps	de la solubilité (mol/l)
	Hydroxydes		
$Ag(OH)$	$[Ag^{+}]\cdot[OH^{-}]$	$2\cdot10^{-8}$	$1,4\cdot10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	$1,0\cdot10^{-32}$	$4,4\cdot10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$[Cd^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$1,2\cdot10^{-14}$	$1,4\cdot10^{-5}$
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	$5,4\cdot10^{-31}$	$1,2\cdot10^{-7}$
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$5,6\cdot10^{-20}$	$2,4\cdot10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$1,0\cdot10^{-15}$	$6,3\cdot10^{-6}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	$3,8\cdot10^{-38}$	$1,9\cdot10^{-10}$
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$5\cdot10^{-12}$	$1,1\cdot10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$4\cdot10^{-14}$	$2,1\cdot10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$[Ni^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$6,3\cdot10^{-16}$	$5,4\cdot10^{-6}$
$Co(OH)_2$	$[Co^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$2,0\cdot10^{-16}$	$3,7\cdot10^{-6}$
$Sb(OH)_3$	$[Sb^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	$4\cdot10^{-42}$	$2\cdot10^{-11}$
$Sn(OH)_2$	$[Sn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$5\cdot10^{-26}$	$2,3\cdot10^{-9}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$1\cdot10^{-17}$	$1,3\cdot10^{-6}$
	Sulfures		
Ag_2S	$[Ag^{+}]^2\cdot[S^{--}]$	$6,3\cdot10^{-50}$	$2,5\cdot10^{-17}$
Bi_2S_3	$[Bi^{+++}]^2\cdot[S^{--}]^3$	$1,0\cdot10^{-97}$	$1,6\cdot10^{-20}$
CdS	$[Cd^{++}]\cdot[S^{--}]$	$7,9\cdot10^{-27}$	$8,8\cdot10^{-14}$
CoS_α	$[Co^{++}]\cdot[S^{--}]$	$4\cdot10^{-21}$	$6,3\cdot10^{-11}$
CoS_β	$[Co^{++}]\cdot[S^{--}]$	$2\cdot10^{-25}$	$4,5\cdot10^{-13}$
CuS	$[Cu^{++}]\cdot[S^{--}]$	$6,3\cdot10^{-36}$	$2,5\cdot10^{-18}$
Cu_2S	$[Cu^{+}]^2\cdot[S^{--}]$	$2,5\cdot10^{-48}$	$1,8\cdot10^{-17}$
FeS	$[Fe^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3,2\cdot10^{-18}$	$6,8\cdot10^{-9}$
HgS	$[Hg^{++}]\cdot[S^{--}]$	$4\cdot10^{-53}$	$6,3\cdot10^{-27}$
MnS	$[Mn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,4\cdot10^{-15}$	$3,7\cdot10^{-8}$
NiS_α	$[Ni^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3,2\cdot10^{-19}$	$5,7\cdot10^{-10}$
NiS_γ	$[Ni^{++}]\cdot[S^{--}]$	$2\cdot10^{-26}$	$1,4\cdot10^{-13}$
PbS	$[Pb^{++}]\cdot[S^{--}]$	$2,5\cdot10^{-27}$	$5,0\cdot10^{-14}$
SnS	$[Sn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,0\cdot10^{-25}$	$3,2\cdot10^{-13}$
ZnS	$[Zn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,2\cdot10^{-23}$	$3,5\cdot10^{-12}$
	Chlorures		
$AgCl$	$[Ag^{+}]\cdot[Cl^{-}]$	$1,6\cdot10^{-10}$	$1,2\cdot10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[Cl^{-}]^2$	$1,1\cdot10^{-18}$	$6,5\cdot10^{-7}$
$PbCl_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Cl^{-}]^2$	$1,6\cdot10^{-5}$	$1,6\cdot10^{-2}$

Suite

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeurs numériques de Kps	Valeurs numériques de la solubilité (mol/l)
	Bromures		
$AgBr$	$[Ag^+]\cdot[Br^-]$	$7,7\cdot10^{-13}$	$8,8\cdot10^{-7}$
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$5,2\cdot10^{-23}$	$2,8\cdot10^{-8}$
$PbBr_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$9,1\cdot10^{-6}$	$1,3\cdot10^{-2}$
	Iodures		
AgI	$[Ag^+]\cdot[I^-]$	$1,5\cdot10^{-16}$	$1,2\cdot10^{-8}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[I^-]^2$	$4,5\cdot10^{-29}$	$2,2\cdot10^{-10}$
PbI_2	$[Pb^{++}]\cdot[I^-]^2$	$1,1\cdot10^{-9}$	$6,5\cdot10^{-4}$
CuI	$[Cu^+]\cdot[I^-]$	$1,1\cdot10^{-12}$	$1,05\cdot10^{-6}$
	Sulfates		
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\cdot[SO_4^{--}]$	$7,7\cdot10^{-5}$	$2,6\cdot10^{-2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$1,1\cdot10^{-10}$	$1,05\cdot10^{-5}$
$CaSO_4\cdot2H_2O$	$[Ca^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$6,1\cdot10^{-5}$	$7,8\cdot10^{-3}$
$PbSO_4$	$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$2,2\cdot10^{-8}$	$1,5\cdot10^{-4}$
$SrSO_4$	$[Sr^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$2,8\cdot10^{-7}$	$5,3\cdot10^{-4}$
Hg_2SO_4	$[Hg_2^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$6,3\cdot10^{-7}$	$7,9\cdot10^{-4}$
	Carbonates		
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\cdot[CO_3^{--}]$	$6,1\cdot10^{-12}$	$1,15\cdot10^{-4}$
$BaCO_3$	$[Ba^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$8\cdot10^{-9}$	$8,9\cdot10^{-5}$
$CaCO_3$	$[Ca^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$4,8\cdot10^{-9}$	$1,9\cdot10^{-5}$
$MgCO_3$	$[Mg^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,0\cdot10^{-5}$	$3,2\cdot10^{-3}$
$SrCO_3$	$[Sr^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,1\cdot10^{-10}$	$1,05\cdot10^{-5}$
$CdCO_3$	$[Cd^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$5,2\cdot10^{-12}$	$2,3\cdot10^{-6}$
$PbCO_3$	$[Pb^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,5\cdot10^{-13}$	$3,9\cdot10^{-7}$
	Oxalates		
$BaC_2O_4\cdot2H_2O$	$[Ba^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$1,6\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-4}$
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	$[Ca^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$2,6\cdot10^{-9}$	$5,1\cdot10^{-5}$
MgC_2O_4	$[Mg^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$8,6\cdot10^{-5}$	$9,1\cdot10^{-3}$
PbC_2O_4	$[Pb^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$3,2\cdot10^{-11}$	$5,6\cdot10^{-6}$
$SrC_2O_4\cdot H_2O$	$[Sr^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$5,6\cdot10^{-8}$	$2,4\cdot10^{-4}$
ZnC_2O_4	$[Zn^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$7,5\cdot10^{-9}$	$8,7\cdot10^{-5}$

Suite

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeurs numériques	
		de Kps	de la solubilité (mol/l)
Chromates			
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{--}]$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$PbCrO_4$	$[Pb^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$[Sr^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Phosphates			
Ag_3PO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{---}]$	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{++}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{---}]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$[Pb^{++}]^3 \cdot [PO_4^{---}]^2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Sels d'acides divers			
$AgBrO_3$	$[Ag^+] \cdot [BrO_3^-]$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$AgCNS$	$[Ag^+] \cdot [CNS^-]$	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^4 \cdot [Fe(CN)_6]^{----}$	$1,5 \cdot 10^{-41}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^3 \cdot [Fe(CN)_6]^{---}$	$9,8 \cdot 10^{-25}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
Ag_3AsO_3	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_3^{---}]$	$4,5 \cdot 10^{-19}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Ag_3AsO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{---}]$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
CaF_2	$[Ca^{++}] \cdot [F^-]^2$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$KHC_4H_4O_6$	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

IV. Constantes d'instabilité de quelques complexes

Ion central	Equation de la dissociation des complexes	Constante d'instabilité $K_{inst.}$	$pK_{inst.} = -\log K_{inst.}$
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,2
	$[Ag(S_2O_3)]^- \rightleftarrows Ag^+ + S_2O_3^{--}$	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	21,0
Al^{+++}	$[AlF_6]^{---} \rightleftarrows Al^{+++} + 6F^-$	$1,45 \cdot 10^{-20}$	19,84
Cd^{++}	$[Cd(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cd^{++} + 4NH_3$	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
	$[CdCl_4]^{--} \rightleftarrows Cd^{++} + 4Cl^-$	$9 \cdot 10^{-3}$	2,05
	$[Cd(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Cd^{++} + 4CN^-$	$7,7 \cdot 10^{-18}$	17,11
Co^{++}	$[Co(NH_3)_6]^{++} \rightleftarrows Co^{++} + 6NH_3$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	4,91

Suite

Ion central	Equation de la dissociation des complexes	Constante d'instabilité $K_{inst.}$	$pK_{inst.}$ = = log $K_{inst.}$
Co^{++}	$[Co(CNS)_4]^{--} \rightleftarrows Co^{++} + 4CNS^-$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,26
Co^{+++}	$[Co(NH_3)_6]^{+++} \rightleftarrows Co^{+++} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-36}$	35,22
Cu^{++}	$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,34
Cu^+	$[Cu(CN)_4]^{---} \rightleftarrows Cu^+ + 4CN^-$	$5{,}1 \cdot 10^{-31}$	30,29
Fe^{++}	$[Fe(CN)_6]^{====} \rightleftarrows Fe^{++} + 6CN^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	24,31
Fe^{+++}	$[Fe(CN)_6]^{---} \rightleftarrows Fe^{+++} + 6CN^-$	$1 \cdot 10^{-31}$	31,0
Hg^{++}	$[Hg(CNS)_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4CNS^-$	$1 \cdot 10^{-22}$	22,0
	$[HgCl_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4Cl^-$	$6 \cdot 10^{-16}$	15,22
	$[HgI_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4I^-$	$5 \cdot 10^{-31}$	30,30
Ni^{++}	$[Ni(NH_3)_6]^{++} \rightleftarrows Ni^{++} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-9}$	8,22
	$[Ni(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Ni^{++} + 4CN^-$	$1 \cdot 10^{-22}$	22,0
Sn^{++++}	$[SnCl_6]^{--} \rightleftarrows Sn^{++++} + 6Cl^-$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,82
Zn^{++}	$[Zn(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + 4NH_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	8,70
	$[Zn(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Zn^{++} + 4CN^-$	$1 \cdot 10^{-16}$	16,0
	$[Zn(C_2O_4)_3]^{====} \rightleftarrows Zn^{++} + 3C_2O_4^{--}$	$1 \cdot 10^{-9}$	9,0

V. Densité relative des solutions à 20°

Solutions d'ammoniac

Densité relative (g/ml)	g de NH_3: 100 g de sol. (% en poids)	Densité relative (g/ml)	g de NH_3: 100 g de sol. (% en poids)	Densité relative (g/ml)	g de NH_3: 100 g de sol. (% en poids)
0,880	34,35	0,920	20,88	0,960	9,34
0,884	32,84	0,924	19,67	0,964	8,29
0,888	31,37	0,928	18,45	0,968	7,26
0,892	30,00	0,932	17,24	0,972	6,25
0,896	28,67	0,936	16,06	0,976	5,25
0,900	27,33	0,940	14,88	0,980	4,27
0,904	26,00	0,944	13,71	0,984	3,30
0,908	24,68	0,948	11,58	0,988	2,35
0,912	23,39	0,952	11,49	0,992	1,43
0,916	22,12	0,956	10,40	0,996	0,512

Solutions d'acides et de bases forts

Densité relative (g/ml)	Teneur, g de corps : 100 g de solution (% en poids)				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH
1,000	0,2609	1,333	0,360	0,197	0,159
1,020	3,242	3,982	4,388	2,38	1,94
1,040	6,237	7,530	8,490	4,58	3,74
1,060	9,129	10,97	12,51	6,74	5,56
1,080	11,96	14,31	16,47	8,89	7,38
1,100	14,73	17,58	20,39	11,03	9,12
1,120	17,43	20,97	24,25	13,14	11,01
1,140	20,08	23,94	28,18	15,22	12,83
1,160	22,67	27,00	32,14	17,29	14,64
1,180	25,21	30,00	36,23	19,35	16,44
1,200	27,72	32,94		21,38	18,25
1,220	30,18	35,93		23,38	20,07
1,240	32,61	39,02		25,36	21,90
1,260	35,01	42,14		27,32	23,73
1,280	37,36	45,27		29,25	25,56
1,300	39,68	48,42		31,15	27,41
1,320	41,95	51,71		33,03	29,26
1,340	44,17	55,13		34,90	31,14
1,360	46,33	58,78		36,73	33,06
1,380	48,45	62,70		38,56	35,01
1,400	50,50	66,97		40,37	36,99
1,420	52,51	71,63		42,15	38,99
1,440	54,49	76,71		43,92	41,03
1,460	56,41	82,39		45,66	43,12
1,480	58,31	89,07		47,39	45,22
1,500	60,17	96,73		49,10	47,33
1,520	62,00			50,80	49,44
1,540	63,81				
1,560	65,59				
1,580	67,35				
1,600	69,09				
1,620	70,82				
1,640	72,52				
1,660	74,22				
1,680	75,92				
1,700	77,63				
1,720	79,37				
1,740	81,16				

Suite

Densité relative (g/ml)	Teneur, g de corps : 100 g de solution (% en poids)				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH
1,760	83,06				
1,780	85,16				
1,800	87,69				
1,820	91,11				

VI. Potentiels normaux d'oxydo-réduction

Légende: (g)-gaz; (l)-liquide; (s)-solide

Degré d'oxydation supérieur (réducteurs)	Nombre des électrons (n)	Degré d'oxydation inférieur (oxydants)	Potentiel normal E_0 (V)
F_2 (g)	+2	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{--}$	+2	$2SO_4^{--}$	+2,01
$NaBiO_3 + 4H^+$	+2	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	(+1,08)
$H_2O_2 + 2H^+$	+2	$2H_2O$	+1,77
PbO_2 (s) $+ 4H^+$	+2	$Pb^{++} + 2H_2O$	+1,68
Ce^{++++}	+1	Ce^{+++}	+1,55
$MnO_4^- + 8H^+$	+5	$Mn^{++} + 4H_2O$	+1,51
$ClO_3^- + 6H^+$	+6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3^- + 6H^+$	+6	$Br^- + 3H_2O$	+1,44
Cl_2 (g)	+2	$2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{--} + 14H^+$	+6	$2Cr^{+++} + 7H_2O$	+1,36
MnO_2 (s) $+ 4H^+$	+2	$Mn^{++} + 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 4H^+$	+4	$2H_2O$	+1,23
$IO_3^- + 6H^+$	+6	$I^- + 3H_2O$	+1,09
Br_2 (l)	+2	$2Br^-$	+1,07
$HNO_2 + H^+$	+1	NO (g) $+ H_2O$	+1,00
$NO_3^- + 4H^+$	+3	NO (g) $+ 2H_2O$	+0,96
$NO_3^- + 3H^+$	+2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
Ag^+	+1	Ag (s)	+0,80
$NO_3^- + 2H^+$	+1	NO_2 (g) $+ H_2O$	+0,79
Fe^{+++}	+1	Fe^{++}	+0,77
$BrO_3^- + 3H_2O$	+6	$Br^- + 6OH^-$	+0,60
$MnO_4^{--} + 2H_2O$	+2	MnO_2 (s) $+ 4OH^-$	+0,60
$AsO_4^{---} + 2H^+$	+2	$AsO_3^{---} + H_2O$	+0,57
I_2 (s)	+2	$2I^-$	+0,54

Suite

Degré d'oxydation supérieur (réducteurs)	Nombre des électrons (*n*)	Degré d'oxydation inférieur (oxydants)	Potentiel normal E_0 (V)
Cu^+	+1	Cu (s)	+0,52
$[Fe(CH)_6]^{---}$	+1	$[Fe(CN)_6]^{==}$	+0,36
$VO^{++}+2H^+$	+1	$V^{+++}+H_2O$	+0,36
Cu^{++}	+2	Cu (s)	+0,34
$SO_4^{--}+2H^+$	+2	$SO_3^{--}+H_2O$	+0,17
Cu^{++}	+1	Cu^+	+0,17
Sn^{++++}	+2	Sn^{++}	+0,15
$S (s)+2H^+$	+2	H_2S	+0,14
$TiO^{++}+2H^+$	+1	$Ti^{+++}+H_2O$	+0,10
$S_4O_6^{--}$	+2	$2S_2O_3^{--}$	+0,08
$2H^+$	+2	H_2 (g)	±0,00
Pb^{++}	+2	Pb (s)	—0,13
$CrO_4^{--}+H_2O$	+3	$CrO_3^{---}+2OH^-$	—0,13
Sn^{++}	+2	Sn (s)	—0,14
$2CO_2$	+2	$C_2O_4^{--}$	(—0,2)
V^{+++}	+1	V^{++}	—0,25
Ni^{++}	+2	Ni (s)	—0,25
Cd^{++}	+2	Cd (s)	—0,40
Cr^{+++}	+1	Cr^{++}	—0,41
Fe^{++}	+2	Fe (s)	—0,44
$As+3H^+$	+3	AsH_3	—0,60
Zn^{++}	+2	Zn (s)	—0,76
Mn^{++}	+2	Mn (s)	—1,18
$ZnO_2^{--}+2H_2O$	+2	$Zn (s)+4OH^-$	—1,22
Al^{+++}	+3	Al (s)	—1,70
Mg^{++}	+2	Mg (s)	—2,37
Na^+	+1	Na (s)	—2,71
Li^+	+1	Li (s)	—3,04

VII. Mélanges tampons à déterminer le pH

Mélanges phosphatés pour le domaine du pH de 2,2 à 8,0

pH	Na_2HPO_4 0,2 M (ml)	Acide citrique 0,1 M (ml)	pH	Na_2HPO_4 0,2 M (ml)	Acide citrique 0,1 M (ml)
2,2	0,40	19,60	2,6	2,18	17,82
2,4	1,24	18,76	2,8	3,17	16,83

Suite

pH	Na_2HPO_4 0,2 M (ml)	Acide citrique 0,1 M (ml)	pH	Na_2HPO_4 0,2 M (ml)	Acide citrique 0,1 M (ml)
3,0	4,11	15,89	5,6	11,60	8,40
3,2	4,94	15,06	5,8	12,09	7,91
3,4	5,70	14,30	6,0	12,63	7,37
3,6	6,44	13,56	6,2	13,22	6,78
3,8	7,10	12,90	6,4	13,85	6,15
4,0	7,71	12,29	6,6	14,55	5,45
4,2	8,28	11,72	6,8	15,45	4,55
4,4	8,82	11,18	7,0	16,47	3,53
4,6	9,35	10,65	7,2	17,39	2,61
4,8	9,86	10,14	7,4	18,17	1,83
5,0	10,30	9,70	7,6	18,73	1,27
5,2	10,72	9,28	7,8	19,15	0,85
5,4	11,15	8,85	8,0	19,45	0,55

Mélanges universels pour le domaine du pH de 1,81 à 11,93 (à 18° C)

v	pH	*v*	pH	*v*	pH	*v*	pH
0	1,81	27,5	4,35	52,5	7,00	77,5	9,91
2,5	1,89	30,0	4,56	55,0	7,24	80,0	10,38
5,0	1,98	32,5	4,78	57,5	7,54	82,5	10,88
7,5	2,09	35,0	5,02	60,0	7,96	85,0	11,20
10,0	2,21	37,5	5,33	62,5	8,36	87,5	11,40
12,5	2,36	40,0	5,72	65,0	8,69	90,0	11,58
15,0	2,56	42,5	6,09	67,5	8,95	92,5	11,70
17,5	2,87	45,0	6,37	70,0	9,15	95,0	11,82
20,0	3,29	47,5	6,59	72,5	9,37	97,5	11,92
22,5	3,78	50,0	6,80	75,0	9,62	100,0	11,98
25,0	4,10						

VIII. Tableau des valeurs de t_α pour les diverses grandeurs du degré de certitude (α) et du nombre de dosages (n)

$K = n - 1$ \ α	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,18	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,71	1,11	1,86	2,31	3,35	5,04
9	0,70	1,10	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,70	1,09	1,81	2,23	3,17	4,59
20	0,69	1,06	1,72	2,09	2,84	3,85
30	0,68	1,05	1,70	2,04	2,75	3,65
60	0,68	1,05	1,67	2,00	2,66	3,46
120	0,68	1,04	1,66	1,98	2,62	3,37
~	0,67	1,04	1,64	1,96	2,58	3,29

INDEX

C

A NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion

Notre adresse: Editions Mir,
1er Rijski péréoulok, 2,
Moscou, I-278, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique